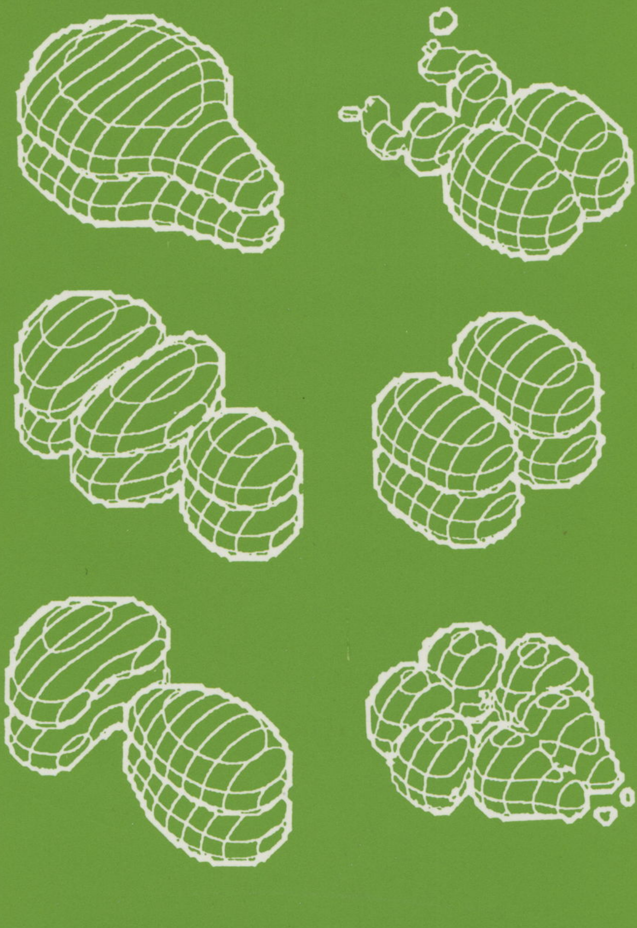
量子物理化学

大野公一 著



東京大学出版会

量子物理化学

大野公一 著

東京大学出版会

まえがき

20 世紀の幕開けとともに量子論が誕生し，この 1 世紀の間に物質の世界の基本に関する謎が次々と解き明かされてきた．それに伴い，物質の構造・性質および変化の多様性を，量子論に基づいて解明し追求しようとする物質科学の新しい局面が，華々しく切り開かれつつある．ところが，現行の大学教育においては，主として時間的な制約によるのだが，このような新しい展開にふれる余裕はなく，また，量子論すらも皮相的な導入にとどまらざるを得ない場合が少なくない．このような状況を抜本的に打開し，21 世紀の新展開の礎を築くためには，従来よりも遥かに効率のよい教育体制および講義内容を検討する必要があるように思われる．

本書は，目次が示すように，物質科学における量子論的・分子論的アプローチの基礎を，原子・分子および分子集団の構造論に重点を置いて新たに体系化し，「量子物理化学」の教科書または参考書として大学前期課程から利用できるように取りまとめたものである．授業時間の不足を考慮して，前期課程における化学基礎論または物理化学概論の構造論で学ぶべき内容を中心に，根底からの把握と発展的な理解および応用力の増進につながる基礎事項を，量子化学概論または量子力学概論および構造物理化学の内容から精選して導入し，「量子物理化学」として全体を再編成した．その結果，従来よりも理論と実験とのつながりが格段に向上し，しかも系統的に能率よく学ぶのに都合のよい科目構成が実現された．

目次に付した Aa-Hh 等の記号は，各節の項目と従来からの諸分野との関

連性の相対的大小を，それぞれ大文字と小文字で示したものであり，本書を目的に応じて有効に利用する計画をたてる際に，役立つであろう．たとえば，Aを付した項目を中心にして，物理化学概論の構造論を一通り学ぶことができる．また，Cを付した項目を中心にして量子化学概論が学ばれ，Dを付した項目を中心にすると構造物理化学が学ばれる．このほか，E, F, G, Hが付された項目においては，物性物理化学，反応物理化学，有機量子化学，無機量子化学などと関連する重要な教材が取り入れられており，物質科学の新しい展開に必須の基礎事項を低学年のうちから効率よく学ぶことができるよう，配慮されている．

本書は，このように多角的な教科書・参考書の性格を合わせもつが，さらに学習効果を確認し，応用力を涵養するための演習書としての機能をも備えている．基礎事項の把握度を簡便にチェックするための問題[☆]，基本概念の理解を一段と深め，応用力を能率よく身につけるための問題[☆☆]，発展的理解の促進と応用力の飛躍的増強のための演習問題[☆☆☆]の3段階に分けて，各章末に多数の問題を配置し，巻末に懇切な解答・解説を付した．問題文の表記を簡略にする都合から，選択肢①②③…等のある問には？をつけた．ただし，この種の問の選択肢に含まれる正解は一つとは限らないので，解答には吟味が必要である．これらの問題に気軽にアタックし，解答・解説を楽しみながら読み，本文に立ち帰ることを繰り返すうちに，自ずと，より広く，より深く，量子物理化学が学習され，さらに最先端の領域へと進む自信と希望が涌いてくるであろう．

なお，本書を使用するに当たっては，高等学校程度の数学の知識しか要求していないが，行列式および偏微分にほとんどなじみのない読者の便宜のために，巻末の付録に単純な演習問題を配置し，予備知識がまったくなくても，パズルを解くように楽しみながら読み進むことによって，容易にこれらの基礎知識の概略が習得されるようにした．

本書のほかに，他の書物を合わせて参照したいという読者のために，巻末に代表的な参考書を示し，内容を簡単に紹介した．この他，本書に収録されていない種々のデータを調べたいときは，『理科年表』(東京天文台編纂，丸善)，『化学便覧』(日本化学会編，丸善) 等を参照されたい．本書では，用語

の導入に際して，できる限りその内容が明確に理解できるように配慮してあるが，紙数の制約により，説明が簡略に過ぎる場合もある．語学の学習において，辞書を座右に置くように，大学での自然科学の学習に当たっても，『理化学辞典』(岩波，第四版) 等の用語辞典を活用することによって，学習効果がより高められることを付言しておく．

本書で使用した学術用語の大部分は，文部省『学術用語集 化学編 増訂2版』(日本化学会発行，南江堂発売) に基づいている．ただし，学習上の便宜から，理化学辞典などで使用されている用語を併記または優先させたものもある．単位には，国際単位系 (SI，付録参照) を主として採用したが，現状の動向を考慮して，エネルギーに eV，波数に cm^{-1}，波長に Å などの単位を併用した．基本定数の値には，国際科学連合会議の科学技術データ委員会 (CODATA) による調整値 (1986年) を用いた (表紙見返し参照)．ただし，本文の一部や演習問題などにおいて，主として有効数字の関係から，精密な値をとくに必要としない場合には，学習上の便宜を優先させ，適宜，概数値を使用した．

執筆を実際に進めるに当たっては，東京大学および東京農工大学での9年間にわたる講義とゼミナールの経験を踏まえ，量子物理化学の基礎事項がどのような数理と事実によって導かれたかが明らかになるよう特に留意し，また，物質科学の最新の動向にも沿うものとなるように努めた．主として紙数の制約から，他の分野の講義に委ねるべき教材や，現代的な意義をほとんど失いつつある事項は割愛することとなった．本書が，21世紀を担う若人達の糧となり，未知の世界の開拓に些かなりとも貢献することができるならば望外の喜びとなるであろう．

最後に，本書の完成には編集部の小松美加氏をはじめ多くの方々のご支援を賜った．ここに厚く御礼申し上げる．

1988年10月　　著　者

目　　次

本書の内容は，下記の (Aa)-(Hh) の分野と関係が深い．各項目に付したAa-Hh 等の記号は，これらの分野との関連性の相対的大小を，それぞれ大文字または小文字で示したものである．

Aa 物理化学概論	Bb 量子力学概論	Cc 量子化学概論
Dd 構造物理化学	Ee 物性物理化学	Ff 反応物理化学
Gg 有機量子化学	Hh 無機量子化学	

1
量　子　論



1.1　エネルギー量子

黒体放射

高温の物体が電磁波を放射する現象を**熱放射**という．電磁波を完全に吸収する理想的な黒体からの熱放射は**黒体放射**とよばれる．黒体放射のスペクトル（波長 λ または振動数 ν に対する放射エネルギーの分布，$U(\lambda)$ または $\rho(\nu)$）は，黒体の温度のみに依存し，材質や形状によらない．これを，**Kirchhoff** の法則（1859 年）という．黒体放射のスペクトル $U(\lambda)$ において，放射強度が最大となる波長 $\lambda_{\max}$ は，高温ほど短波長に移動する（図 1.1）．$\lambda_{\max}$ と絶対温度 T の積はほぼ一定であり，**Wien の変位則**（1894 年）とよばれる．黒体から放射されるエネルギーは，高温になると急激に増加し，T^4 に比例する（**Stefan の法則**，1879 年）．なお，波長 λ と振動数 ν の積は光速度 c に等しいため，U と ρ の間には次の関係がある．

$$cU(\lambda) = \nu^2\rho(\nu) \tag{1.1}$$

黒体放射は内部に空洞をもつ一定温度の物体の小孔からもれ出す放射（**空洞放射**）と同等である．絶対温度 T の熱平衡状態にある空洞の単位体積について，振動数が ν と $\nu+d\nu$ の間の放射エネルギーは次式で与えられる[a]．

$$\rho(\nu)\,d\nu = (8\pi\nu^2/c^3)\,\bar{\varepsilon}\,d\nu \tag{1.2}$$

a）巻末に示した参考書 4 および 5 を参照せよ．以下本書では，参考書の参照がとくに望まれる場合には，本文の記述の右肩に [4,5] のように参考書の番号を示す．

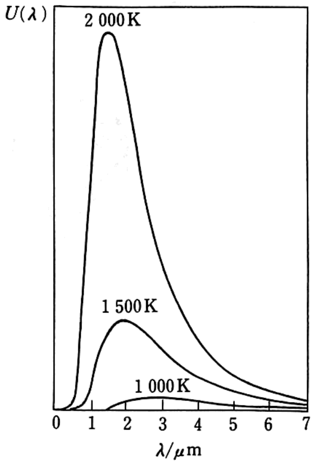


図 1. 1　黒体放射のスペクトル $U(\lambda)$

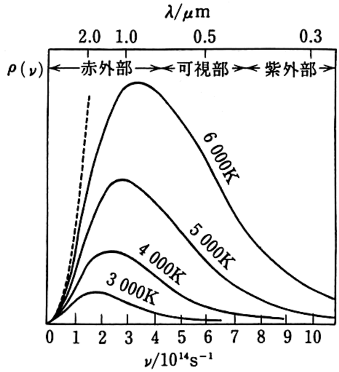


図 1. 2　黒体放射のエネルギー分布 $\rho(\nu)$
破線は Rayleigh-Jeans の公式（6000 K）による．

ここで，$\bar{\varepsilon}$ は電磁波を調和振動子（1. 3 節参照）の集団とみなしたとき，絶対温度 T の熱平衡状態において振動数 ν の振動子が保有するエネルギーの平均値に等しく，次式によって求められる．

$$\bar{\varepsilon} = \sum_n \varepsilon_n \exp(-\varepsilon_n/kT) \Big/ \sum_m \exp(-\varepsilon_m/kT) \tag{1.3}$$

和は ε_n, ε_m の可能な値についてとる．指数関数に含まれる定数 k は **Boltzmann 定数**とよばれ，気体定数 R と Avogadro 定数 L の比に等しい．

$$k = R/L \tag{1.4}$$

古典物理学の立場からは，エネルギーは 0 から ∞ まで連続的に変化し得ると考えるので，$\bar{\varepsilon}$ の計算は次のように積分を含む式に帰着する．

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon \exp(-\varepsilon/kT)\, d\varepsilon \Big/ \int_0^\infty \exp(-\varepsilon/kT)\, d\varepsilon \tag{1.5}$$

この積分を実行すると，$\bar{\varepsilon}=kT$ となる．これを用いると，式（1. 2）より次の放射公式（**Rayleigh-Jeans の公式**）が導かれる．

$$\rho(\nu)\, d\nu = (8\pi\nu^2 kT/c^3)\, d\nu \tag{1.6}$$

図 1. 2 に示すように，この公式は実験事実と合わない．とくに ν が大きくなる紫外線の領域において，実験からのずれが大きくなる．これは古典物理学にとって悲劇的なことであり，**紫外部破綻**とよばれた．

上の考え方とは別に，Wien（1896 年）は熱力学の関係式に基づく推論から，実験と比較して決めるべき定数 h と β を含む次の放射公式（**Wien の公式**）を得た．

$$\rho(\nu)\,d\nu = (8\pi h\nu^3/c^3)\exp(-\beta\nu/T)\,d\nu \tag{1.7}$$

この公式は指数因子を含むため，紫外部破綻が起こらず，むしろ ν の大きいところでとくに実測のスペクトルと良く合う．

Planck（1900 年）は「エネルギーの値は連続的に変り得る」とする古典物理学の基本的な考えを捨て，「エネルギーの値は振動数 ν に比例する量 $h\nu$ の整数倍に限られる」という仮説を導入することにより次の放射公式を得た．

$$\rho(\nu)\,d\nu = (8\pi h\nu^3/c^3)(\exp(h\nu/kT)-1)^{-1}d\nu \tag{1.8}$$

Planck の公式は，定数 h の値をうまく選ぶと，どの温度の実測結果とも振動数の全領域にわたってぴったりと一致する．この定数 h は **Planck 定数**とよばれる基本定数であり，次の値をもつ[a]．

$$h = 6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$$

エネルギーの値が，$\varepsilon = nh\nu\,(n=0, 1, 2, \cdots)$ に従って不連続になることは，エネルギーが $h\nu$ を単位とする粒（つぶ）として**量子化**されることを意味する．**エネルギー量子** $h\nu$ を導入した Planck の**量子論**は，物理量の連続性を当然のことと考える古典論の立場からはすぐには受け入れ難いものであった．しかしこれを契機として，量子論の必要性と正当性を支持する事実が相次いで発見され，20 世紀の科学は飛躍的な発展をみせることとなった．

光 電 効 果

一般に，電磁波の吸収に伴って物質から電子が放出される現象を**光電効果**または**光電子放出**といい，放出された電子を**光電子**という．Hertz（1887 年）は，電磁波の存在を実証するための実験をしているときに，紫外線の作用によって金属の表面から電子が飛び出すことを見出した．Elster と Geitel（1893 年）は，亜鉛アマルガムを用いて光電管を製作し，陽極と陰極の間で取り出される**光電流**が光源からの距離の 2 乗に逆比例することを確認した．ま

---

a）基本定数の精密な値については，表紙見返しの定数値を参照せよ．以下本書では，とくに差支えがないかぎり，精密な値の概数値を使用する．

た，Lenard (1899年) は，光電管の陽極が陰極に対して負の電位をもつように両電極間に電圧 (**阻止電圧**) をかけていくとき，ある電圧 (最大阻止電圧) を越すと光電流が流れなくなることを見出した．その後さらに，照射光の波長や強度を変え，また，物質の種類を変えて実験することにより，20世紀の初めまでに，光電効果について以下の事実が明らかにされた．

(i) 物質に固有な**限界波長** λ_t が存在し，それよりも長波長の光を用いると，光の強度をどんなに強くしても光電効果は起こらない．

(ii) 限界波長よりも短波長の光を照射すると，光の強度が弱くても照射と同時に光電効果が起こる．

(iii) 光電流は照射光強度に比例する．

(iv) 最大阻止電圧は照射光強度によらない．

(v) 最大阻止電圧は物質の種類に依存し，短波長の光ほど大きくなる．

これらの事実は，「電磁波は強度が増すほどそれに伴う電磁場の振幅が増すので，物質中の電子に作用して飛び出させようとする力もそれにつれて増すはずである」と考える古典物理学の立場からは理解し難いものであった．

ここで上の事実 (iii) と (v) のもつ意味を検討してみよう．光電流は光電子の放出頻度に比例するから，(iii) より光電子1個当りに消費される光学エネルギーは一定であることが示唆される．また，最大阻止電圧は光電子の運動エネルギーの最大値に比例するから，(v) より光電子1個の生成に消費される光学エネルギーは振動数 ν が増すほど大きくなることがわかる．

Einstein (1905年) は光電子1個の生成に消費される光学エネルギーが Planck のエネルギー量子 $h\nu$ に等しいと仮定すると，光電効果がうまく説明されることを示した．これは，「光が $h\nu$ を単位とするエネルギー量子 (**光量子**または**光子**) として振舞う」ことを示すものであり，**光量子説**とよばれる．

物質中の電子のエネルギーを E_1，放出された光電子のエネルギーを E_2 とすると，エネルギー保存則より次式が成り立つ．

$$h\nu + E_1 = E_2 \tag{1.9}$$

ここで無限遠方に静止している電子のエネルギーを基準にすると，$-E_1$ は物質中に束縛されている電子を物質から取り去るに要する仕事 $W\,(W>0)$ に等しい．一方，光電子の速度を v，電子の質量を m とすると，E_2 は光電子

の運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ に等しい．よって次式が得られる．

$$h\nu - W = \frac{1}{2}mv^2 \qquad (1.10)$$

右辺は負にならないから，光電効果が起こるためには $h\nu \geqq W$ でなければならない．$c = \nu\lambda$ の関係を用いると $hc/W \geqq \lambda$ となり，限界波長 λ_t は次式で表わされる．

$$\lambda_t = hc/W \qquad (1.11)$$

ところで，W は物質から電子を取り去り，陽イオンを作るに要するエネルギー（イオン化エネルギー）に等しく，物質に固有な量である．金属などの固体物質の場合，W は**仕事関数**とよばれる．光量子説を用いると，このようにして実験事実（i）が合理的に説明されるばかりでなく，事実（ii）～（v）も自然に説明される．Millikan（1916年）が式（1.10）を精密に裏付ける実験を行うに及び，光量子説の正しさは疑う余地のないものとなった[4,5]．

原子のスペクトル線系列

水素ガスの放電に伴って放射される光を分光して得られる水素原子の発光スペクトルには，可視部に4本の輝線（真空中での波長を λ_i とすると，$\lambda_1 = 656.47$ nm，$\lambda_2 = 486.28$ nm，$\lambda_3 = 434.17$ nm，$\lambda_4 = 410.29$ nm）が見出される．Balmer（1885年）はこれらの輝線の波長が次のような単純な公式（**Balmer の公式**）に従うことを発見した．

$$\lambda_k = a(k+2)^2/((k+2)^2-4) \qquad (k = 1, 2, 3, \cdots,\ a = 364.7\ \text{nm}) \qquad (1.12)$$

水素原子の発光スペクトルには，式（1.12）に従う**スペクトル線系列**（**Balmer 系列**）のほかにも種々の系列（表1.1）が見出され，これらは次の**Rydberg の公式**（1890年）[a]によって統一的に表わされることがわかった。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{n^2} \qquad (n > m > 0) \qquad (1.13)$$

a）Rydberg（リュードベリ）は R/n^2 の形の各項を**スペクトル項**とよび，1本のスペクトル線に1対のスペクトル項が対応することをはじめて指摘した．「スペクトル線は一般に2項の差に対応する」という法則は，のちに Ritz（1908年）がスペクトル線分析においてその重要性を強調したため，**Ritz の結合法則**とよばれている．

表 1.1　水素原子のスペクトル線系列

系列	m	n	$n=m+1$ の波長/nm	$n\to\infty$ の波長/nm
Lyman	1	2, 3, 4, …	121.6	91.18
Balmer	2	3, 4, 5, …	656.5	364.7
Paschen	3	4, 5, 6, …	1876	820.6
Brackett	4	5, 6, 7, …	4052	1459
Pfund	5	6, 7, 8, …	7460	2279

m, n は各スペクトル線に割当てられる1対の自然数であり，R は **Rydberg 定数**（$R=1.097\times10^7\,\mathrm{m^{-1}}$）とよばれる．この公式は，水素原子の吸光スペクトルにも適用されることが示された．

Planck・Einstein の量子論に基づけば，水素原子の発光・吸光過程もエネルギー量子 $h\nu$ を単位として起こるはずである．$c=\nu\lambda$ の関係を使い，式（1.13）を書き直すと，光子のエネルギー $h\nu$ は2項の差の形に表わされる．

$$h\nu = Rhc/m^2 - Rhc/n^2 \tag{1.14}$$

この式は，光電効果と同様に，電子1個のエネルギー変化が $h\nu$ に等しく右辺の2項がそれぞれ一定のエネルギーをもつ電子の状態（**定常状態**）に対応することを示唆している．原子に束縛されている電子のエネルギーは負であると考えてよいから，水素原子中の電子のエネルギーを表わす公式として次式が得られる．

$$E_n = -Rhc/n^2 \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{1.15}$$

E_n は**エネルギー準位**とよばれ，その値は n によって決まるとびとびの値しか許されない．エネルギー準位を用いて式（1.14）を書き直すと次のようになる．

$$h\nu = E_n - E_m \qquad \text{または} \qquad h\nu + E_m = E_n \tag{1.16}$$

$h\nu>0>E_n>E_m$ であることに注意すると，光子を放出する過程では，電子は高いエネルギーの状態から低いエネルギーの状態へ遷移し，光子を吸収する過程ではその逆に，電子は低いエネルギーの状態から高いエネルギーの状態へと遷移することがわかる[a]．

Bohr（1913年）は，原子の構造に基づき，次のようにして式（1.15）を導いた．**Rutherford の原子模型**（1911年）に従えば，水素原子は陽子と電子

からなる．陽子は電子と比べてはるかに重いので静止しているとみなし[b)]，電子が陽子を中心とする半径 r の円周（円型軌道）上を速度 v で等速円運動するとして，力の釣合を考えると次のようになる．

$$mv^2/r = e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2) \tag{1.17}$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率，e は電気素量，m は電子の質量である．Bohr は，角運動量（等速円運動の場合は mvr）も量子化されるはずであるとする Ehrenfest の提案を採用し[5)]，定常状態においては次の**量子条件**（Bohr の量子条件）が満たされなければならないと考えた．

$$mvr = n(h/2\pi) \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{1.18}$$

この量子条件の導入により，定常状態の軌道半径は次式の値に限られる．

$$r = n^2\epsilon_0 h^2/(\pi m e^2) = n^2 a_{\mathrm{B}} \qquad (n = 1, 2, 3,\cdots) \tag{1.19}$$

ここで $n=1$ のとき r は最も小さくなり，その値は，$a_{\mathrm{B}}=5.292\times10^{-11}\,\mathrm{m}$ である．a_{B} は **Bohr 半径**とよばれる．定常状態のエネルギーも次のように量子化される．電子のエネルギー E は運動エネルギーと位置エネルギーの和であるから[c)]，

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - e^2/(4\pi\epsilon_0 r). \tag{1.20}$$

式 (1.17) (1.18) を用いて v と r を消去すると，

$$E = -me^4/(8\epsilon_0{}^2 h^2 n^2). \tag{1.21}$$

これはまさしく式 (1.15) と同じ形の式であり，比較により Rydberg 定数 R は次式で与えられることがわかる．

$$R = me^4/(8\epsilon_0{}^2 h^3 c) \tag{1.22}$$

この公式に基本定数の値を代入して求められる R の値は，原子スペクトル

---

a) 式 (1.16) は光の吸収・放出に際して**エネルギー保存則**が成り立ち，電子1個のエネルギーが $h\nu$ だけ飛躍することを示している．これは式 (1.15) から逆に式 (1.13) を導くために Bohr が採用した**振動数条件**，$\nu=(E_m-E_n)/h$，と等価である．Bohr はこのようなエネルギーの量子的飛躍は，電子の状態の不連続な変化，すなわち，定常状態間の**電子遷移**に伴って起こると考えた．

b) この取扱いは核（陽子）の質量 M を無限大とみなしたことに相当する．これを正しく考慮するには，以下の式において，電子の質量 m の代りに次式で表わされる**換算質量** μ を用いればよい．$\mu=1/(1/m+1/M)$

c) 位置エネルギー $U(r)$ は，式 (1.17) の右辺で与えられる引力を核から受けている電子を，r の位置から無限遠まで引き離すために要する仕事の -1 倍に等しい．

$$U(r) = -\int_r^\infty e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)\,dr = [e^2/(4\pi\epsilon_0 r)]_r^\infty = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$$

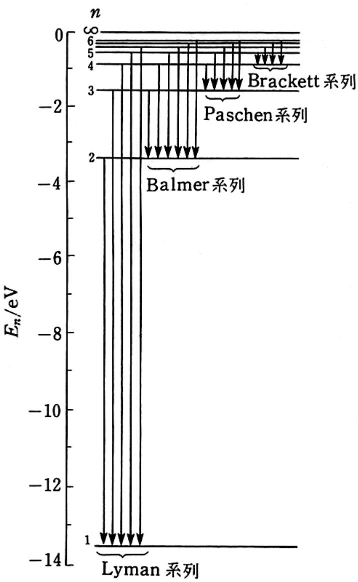


図 1.3　水素原子のエネルギー準位図

の実験から求められる値と一致する[a]．このようにして，スペクトル線系列の謎が解明されるとともに，量子論の正当性が確認された．

エネルギーが最低の状態は，それ以上エネルギーを失い得ないため最も安定な状態であり，**基底状態**とよばれる．上の例においては $n=1$ の状態が基底状態である．n が 2 以上の状態はこれよりもエネルギーの高い状態であり，**励起状態**とよばれる．$n\to\infty$ の極限では $E\to 0$, $r\to\infty$ となる．これは，電子と陽子が無限遠に離れた状態に相当するため，イオン化した状態と考えてよい．したがって，基底状態の水素原子から電子を取り去るに要するイオン化エネルギー W_H は次式で表わされる．

$$W_H = Rhc = me^4/(8\epsilon_0{}^2h^2) \tag{1.23}$$

定常状態として許されるエネルギーの値（エネルギー準位）の高低を図にして表わしたものを**エネルギー準位図**という．水素原子のエネルギー準位図を図 1.3 に示す．図中に輝線スペクトルの系列を下向きの矢印で示した．

1.2　粒子性と波動性

Compton 効果

Einstein の相対性理論によると，**静止質量**（静止しているときの質量）m

a)　式 (1.22) の m として電子の静止質量 m_e（表紙見返し参照）の値を用いると，核（陽子）の質量が無限大であるとして取り扱ったことになり，$R_\infty=10973731.5\ \mathrm{m^{-1}}$ が得られる．m の代りに換算質量 μ (p. 7 脚注参照) を用いると，$R=10967758.3\ \mathrm{m^{-1}}$ となり，実測から求められる R の値と正確に一致する．

の粒子のエネルギー E と運動量の大きさ p との間には，次の関係がある．

$$E^2 = c^2(m^2c^2+p^2) \tag{1.24}$$

この式を光子に適用し，$E=h\nu, m=0$ [a]とおくと次式が得られる．

$$p = h\nu/c = h/\lambda \tag{1.25}$$

これは光子が波長 λ または振動数 ν によって定まる運動量を保有することを示唆している．実際，Compton（1922年）は電子によるX線の散乱（**Compton 効果**）の実験から，波長 λ のX線が式（1.25）の運動量をもつ粒子のように振舞うことを実証した．一方，光はその波動性によって干渉や回折などの現象を示す．したがって，光は波動性と粒子性という，一見相容れない二重の性格をもつことが明らかになった．

物　質　波

式（1.25）は次のように書き換えられる．

$$p\lambda = h \tag{1.26}$$

de Broglie（1924年）は，この式が粒子性と波動性を対等に結びつける関係式であると考えて，式 (1.25) とは逆に λ についてとき，「運動量 p をもつ粒子には波長 $\lambda=h/p$ の波動性が伴う」という**物質波（de Broglie 波）**の仮説を提唱した．この考えによると，Bohr の量子条件の式 (1.18) が自然に導かれる．円周上を回る電子が安定な波動として存在するためには，円運動の一周ごとに同じ位相になる必要がある．そのため，半径 r の円型軌道の一周の長さ $2\pi r$ は波長 λ の整数倍でなければならない．

$$2\pi r = n\lambda \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

ここで，$p\lambda=h$ と $p=mv$ を用いると Bohr の量子条件と同じ式が得られる．

$$mvr = n(h/2\pi) \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

物質粒子が波動性を示す直接的な証拠は，電子線による回折実験によって与えられた．Davisson と Germer (1925年) は，ニッケルの単結晶に電子線を照射すると，散乱された電子線の強度が角度に依存して波打つことを見出

a) 相対論によると，速度 v で運動する粒子の質量 m_v は，静止しているときの質量 m と一般に異なり，次式で表わされる．$m_v=m/\sqrt{1-(v/c)^2}$ これより速度が光速度 c に等しくなるためには，$m=0$ でなければならない．

した．G. P. Thomson は多結晶の薄い金箔を用いて，菊池正士は薄い雲母箔を用いて（1927 年），X 線の回折現象と同様に規則的な原子配列を反映する電子線の回折像を観測した．これらの実験により，運動量 p の電子線が $\lambda = h/p$ の波動として回折効果を示すことが確認された．

回折像と粒子の計数

電子線の回折像は写真乾板やフィルムを用いて記録されるが，蛍光板を用いて直接的に観察することもできる．X 線や電子線の回折像は線源の強度を下げていくと，一様に像が薄くならずに，ぽつぽつの点の集団になり，ばらつきの効果ばかりが目立つ像になる．各点が 1 個の光子または電子によって生じることは，計数装置によって確認される．現在の技術では，電子は電子増倍管によって，光子は光電効果で電子に変えてから電子増倍管に導くことによって，それぞれ 1 個ずつ数えられる．写真や蛍光板に観測されるぽつぽつの点は，明らかに粒子性が現われたもので，各点には波動性が微塵も反映されていないかに見える．ところが驚くべきことに，ぽつぽつの点ばかりの，いわば露出の足りない像を多数求め，写真の重ね焼きのようにして合成すると，ちゃんと回折像が現われる．このようにして得られる回折像は同じ強度の線源を用いて長時間かけて観測したものと一致し，もっと強度を増して短時間に得た回折像とも一致する．したがって，光子や電子は，個々に計数の対象となり，粒子性を示すとともに，集団として回折像を与え，波動性をも示す．粒子性と波動性の両立は，量子論の誕生期には容認し難く思われたが，多くの事実により，現在では疑う余地のないものとなっている．

1.3　波動方程式

Schrödinger 方程式

Planck に始まる量子論は，Einstein, Bohr, de Broglie らにより，新しい物質観として認められるようになったが，Newton の力学や Maxwell の電磁気学と比べて，一般的な基礎方程式が不明であることに難点があった．量子論の基礎方程式に至る端緒の一つは，Schrödinger（1926 年）が見出し

た[a]．彼は de Broglie の物質波と通常の波動現象を比較し，後者には波動の実体として位置座標に依存する振幅があるのに対して，前者には振幅に相当するものが不明であることに気づいた．そこで Schrödinger は，物質波にも振幅が存在し，通常の波動と同様に**波動方程式**に従うはずであると考えた．

最も単純な波動として1次元の**定常波**[b]を考えると，その振幅 $\Psi(x)$ は次の波動方程式に従う．

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi(x)=0 \tag{1.27}$$

一方，単純な粒子の運動として，質量 m の粒子が位置座標 x に依存する位置エネルギー $U(x)$ と運動量 p をもって運動する場合を考えると，そのエネルギー E は次式で表わされる[c]．

$$E=\frac{p^2}{2m}+U \tag{1.28}$$

ここで de Broglie の関係式 $p\lambda=h$ を用いると，波動や粒子を個別的に特徴づける量である λ や p をあらわに含まない式として，次式が得られる．

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\Psi=0 \tag{1.29}$$

これが質量 m の粒子の1次元の運動に対する **Schrödinger 方程式**である．この式は微分演算子 $\nabla^2=d^2/dx^2$ [d]を含む微分方程式であり，次のようにも書かれる．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U\right]\Psi=E\Psi \tag{1.30}$$

---

a) 量子論の基礎方程式は Schrödinger より少し先に Heisenberg（1926年）が行列力学の形で発表した．Schrödinger の波動力学がこれと等価なものであることは，Schrödinger らによって証明された．行列力学と波動力学が発展し，**量子力学**が築かれた．

b) 振幅が位置によって決まっていて腹や節が移動しない波．定在波ともいう．

c) ここでは粒子の速度は光速度と比べて小さいものとして相対論の効果を考慮しない．位置エネルギーが位置座標のみに依存する場合，全エネルギー（運動エネルギーと位置エネルギーの和）は時間に依存せず，一定に保たれる．このような系を保存系という．エネルギーが一定に保たれる状態を量子論（量子力学）では定常状態という．

d) 関数に作用し，一定の計算規則に従う数学的操作を表わすものを**演算子**という．微分操作を表わす演算子は微分演算子とよばれる．$\frac{d}{dx}$, $\frac{d^2}{dx^2}$ などは，次の計算例に示すように，x の関数に作用する微分演算子である．

$$\frac{d}{dx}(x^n)=nx^{n-1},\ \frac{d^2}{dx^2}(x^n)=\frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}(x^n)\right)=\frac{d}{dx}(nx^{n-1})=n(n-1)x^{n-2}$$

ここで $\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$ である．式 (1.30) は式 (1.27) に相当する3次元の式[a]から出発しても導かれる．ただし3次元の場合には $\Psi=\Psi(x,y,z)$, $U=U(x,y,z)$,

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{1.31}$$

となる[b]．式 (1.30) の[　]内は右辺のエネルギー E に対応する演算子になっていて，**Hamilton 演算子**とよばれ，頭文字に演算子であることを示す ^ をつけて，記号 $\hat{H}$ で表わされる．Ψ は**波動関数**とよばれる[c]．$\hat{H}$ を用いると，定常状態の波動関数が満たすべき Schrödinger 方程式は一般に次のように書かれる．

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \tag{1.32}$$

この式は，**量子力学**と名づけられた新しい力学の基礎方程式であり，**波動方程式**ともよばれる．この式の正しさは，後述するように多くの実験事実に基づいて確認された．

演算子，固有値，固有関数

演算子 $\hat{F}$ に対して，関数 ϕ をうまく選ぶことによって，$\hat{F}\phi$ が ϕ の定数倍になり，次式が成り立つとき，

$$\hat{F}\phi=f\phi \tag{1.33}$$

定数 f を $\hat{F}$ の**固有値**，関数 ϕ をこの固有値 f に属す（または，対応する）**固有関数**という．式 (1.33) は $\hat{F}$ につき ϕ と f を定める方程式であり，**固有方程式**とよばれる．波動方程式 (1.32) は Hamilton 演算子 $\hat{H}$ の固有方程式であり，E が固有値，Ψ がその固有関数である．同じ固有値 f に属す固有関数として ϕ_1 と ϕ_2 があり，一方が他方の定数倍でない ($\phi_1\neq a\phi_2$) ときは，この固有値 f は**縮重**（縮退）しているという．同じ固有値に属す線型独立[20)]な固

---

a)　$\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}+\dfrac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi=0$

b)　$\dfrac{\partial}{\partial x}, \dfrac{\partial}{\partial y}, \dfrac{\partial}{\partial z}$ はそれぞれ x, y, z についてだけ微分する操作を表わす偏微分演算子であり，$\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}=\left(\dfrac{\partial}{\partial x}\right)^2, \dfrac{\partial^2}{\partial y^2}=\left(\dfrac{\partial}{\partial y}\right)^2, \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}=\left(\dfrac{\partial}{\partial z}\right)^2$ である．

c)　波動関数 Ψ はプサイまたはプシーと読み，Ψ, ψ, ϕ などとも書かれる．波動関数を表わす記号としては，このほか，Φ, ϕ, φ（いずれもファイと読む）もよく用いられる．

有関数の数を**縮重度**という．

波動関数

物質波の振幅に相当する波動関数 Ψ の本質は，Schrödinger にもわからなかったが，いち早く Born (1926年) がこれを看破した．彼によると，「Ψ の絶対値の2乗 $|\Psi|^2$ は粒子の存在確率に比例する」[a]．

1個の粒子の1次元の運動に対する波動関数 $\Psi(x)$ については，$|\Psi(x)|^2 dx$ がこの粒子を x と $x+dx$ の間に見出す確率を表わすと解釈される．そうすると，粒子が存在し得る全空間（x の全変域）にわたって $|\Psi(x)|^2$ を積分した結果は1に等しくなければならない．

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x)|^2 dx = 1 \tag{1.34}$$

3次元の波動関数 $\Psi(x, y, z)$ の場合には，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x, y, z)|^2 dxdydz = 1. \tag{1.35}$$

このように粒子が運動し得る全空間にわたって $|\Psi|^2$ の積分を行った結果が1に等しくなるとき，その波動関数は**規格化**されているという．その条件となる式（1.34）または式（1.35）を**規格化条件**という．

Ψ が規格化されているときは，θ を任意の実数として，$\phi=\mathrm{e}^{i\theta}\Psi$ も規格化された波動関数である．しかも，θ（位相）の選び方によらず，$|\phi|^2=|\Psi|^2$ となるため，ϕ と Ψ は互いにまったく同等な状態を表わす．波動方程式の解として物理的に同等なものを多数求めても（実験によって区別できないため）無駄であり，また，任意に選べる定数を未定のまま残す必要もない．そのため，ふつう θ の値を任意に一つ選んで，物理的に同等な状態を表わす波動関数のうち一つだけを波動方程式の解として求める．

---

a) 光電効果の実験によると，光電子の数は光の強度すなわち電磁波の振幅の2乗に比例して増加する．光電子1個は光子1個の消滅に伴って生成するから，電磁波の振幅の2乗に比例して光子数が増加することがわかる．これより，振幅の2乗が粒子の存在確率に比例すると推定される．Ψ の物理的意味に関する Born の解釈の正しさは，電子回折などの実験によって確認された．Ψ が複素関数であるとする一般の場合には，単なる2乗の代りに絶対値の2乗を用いなければならない．Ψ の表式中に含まれる $i=\sqrt{-1}$ をすべて $-i$ で置換えて得られる複素共役な関数を Ψ^* で表わすと，$|\Psi|^2=\Psi^*\Psi=\Psi\Psi^*$ となる．

波動関数 Ψ には，さらに，**一価性**，**有限性**，**連続性**の 3 条件が課される．一価性の要請は，値がただ一とおりでなければ確率として意味がなくなることに由来する．確率が有限でない値をもつことも具合が悪い．また，確率が不連続に変化することも考えにくい．有限な値の E と U に対し，波動方程式が有限な解 Ψ をもつためには，Ψ の 2 次微分も有限でなければならない．そのためには Ψ と Ψ の 1 次微分が連続な関数であることが必要である．ただし，Ψ の 1 次微分は U が有限でないときは連続でなくてもかまわない．

箱の中の粒子

x 軸上の区間（$0<x<a$）でのみ運動できる質量 m の粒子について，波動方程式を解いてみよう．この場合の波動方程式は式（1. 29）の Schrödinger 方程式に等しい．粒子の運動を制限する条件は位置エネルギー $U(x)$ に課される．

$$\begin{array}{ll} \text{区間内}\ (0<x<a) & U(x)=0 \\ \text{区間外}\ (x\leqq 0 \text{ または } x\geqq a) & U(x)=+\infty \end{array} \tag{1.36}$$

とすると，区間外（1 次元の箱の外）に粒子を見出す確率は 0 になる．なぜならば，$U(x)=+\infty$ に対してもしも $\Psi(x)=0$ でないならば，Schrödinger 方程式（1. 29）は成り立ち得ないからである．区間内（1 次元の箱の中）については $U(x)=0$ であるから，式（1. 29）は次の形の一般解[a]をもつ．

$$\Psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}, \qquad k = (8\pi^2 mE/h^2)^{\frac{1}{2}} \tag{1.37}$$

求める波動関数が区間の内外の境界（$x=0, x=a$）においても連続な関数となるためには，式（1. 37）の $\Psi(x)$ が次の**境界条件**を満たさなければならない．

$$\Psi(0) = c_1 + c_2 = 0, \qquad \Psi(a) = c_1 e^{ika} + c_2 e^{-ika} = 0 \tag{1.38}$$

よって，

$$c_1(e^{ika} - e^{-ika}) = 0 \tag{1.39}$$

エネルギー E が負ならば式（1. 37）より k は純虚数となるから $e^{ika}-e^{-ika} \neq 0$．したがって，式（1. 39）（1. 38）より $c_1=c_2=0$ となる．これは，式（1. 37）

a）式（1. 37）を求める問題は数学の問題である．これが正しいかどうかは，Schrödinger 方程式に代入すれば確かめられる．数学の問題としては式（1. 37）が求められればおしまいであるが，物理的に有意な解を求める問題はむしろここから始まる．

において，x の値によらず，$\Psi(x)=0$ を与えるから，粒子が存在するという前提に反し，規格化条件を満たさない．$E=0$ の場合も式（1.37）（1.38）より，$k=0$, $\Psi(x)=c_1+c_2=0$ となって，これも粒子が存在するという前提に反する．$E>0$ ならば $k>0$ となるから，次式が成り立ち得る．

$$\mathrm{e}^{ika} = \mathrm{e}^{-ika} \tag{1.40}$$

これを解くと，

$$ka = n\pi \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots). \tag{1.41}$$

これと式（1.37）より，エネルギー E の値を定める式が得られる．

$$E_n = n^2h^2/(8ma^2) \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{1.42}$$

これが1次元の箱の中に閉じ込められた粒子に対するエネルギー準位の公式であり，これ以外のエネルギー値に対しては物理的に有意な解は存在しない．

各エネルギー固有値 E_n に対応する固有関数 Ψ_n は，式（1.37）（1.38）（1.41）などから次のように求められる．

$$\begin{aligned} &\text{箱の中}\ (0<x<a) \quad \Psi_n(x) = c_1(\mathrm{e}^{ikx}-\mathrm{e}^{-ikx}) = 2c_1 i \sin kx = b \sin\frac{n\pi x}{a} \\ &\text{箱の外}\ (x\leqq 0 \text{ または } x\geqq a) \quad \Psi_n(x) = 0 \end{aligned} \tag{1.43}$$

ここで，$2c_1i=b$ とおいた．定数 b の値は規格化条件より決定される．

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi|^2dx = |b|^2\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}dx = |b|^2a/2 = 1 \tag{1.44}$$

よって，$b=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\mathrm{e}^{i\theta}$．$\theta$ は任意に選べるから $\theta=0$ とし，箱の中の解として次式を得る．

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a} \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{1.45}$$

$\Psi_n(x)$ の概形をエネルギー準位 E_n とともに図1.4に示す．Ψ_n が箱の中にもつ節（$\Psi_n=0$ となる点）の数は $n-1$ に等しい．n の値はエネルギー準位およびそれに対応する量子状態を区別する意味をもつため**量子数**とよばれる．

箱の中の粒子の基底状態は $n=1$ の状態である．基底状態のエネルギー $E_1=h^2/(8ma^2)$ が位置エネルギーの最小値 $U_{\min}$（この場合は0）よりも高くなることは量子論の効果によるものであり，このエネルギー差（$E_1-U_{\min}$）を**零点エネルギー**という．基底状態の波動関数 $\Psi_1(x)$ は，箱の両端に節を

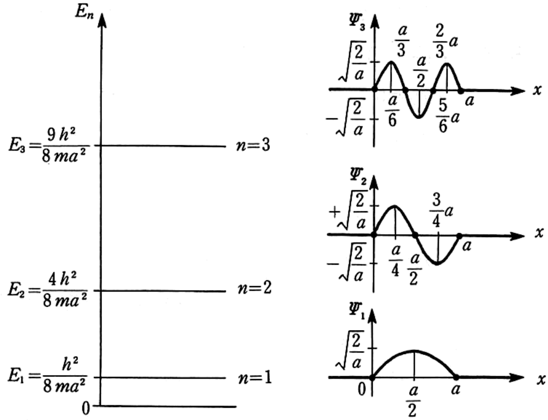


図 1.4　1 次元の箱の中の粒子のエネルギー準位 E_n と波動関数 Ψ_n

もち，箱の中央 $(x=\frac{a}{2})$ に腹をもつ波動を表わしている．そのため，基底状態の粒子の存在確率は箱の中央で最大となり，端にいくほど減少し，両端では 0 になる．古典論では，エネルギー最小の状態の粒子は，位置エネルギーが最小となる任意の一点に静止するのに対し，量子論では基底状態においても粒子の位置は確定せず，存在確率の分布しかわからない．これは絶対零度においても粒子が静止せずに運動することを意味する．これが零点エネルギーが出現する理由である．$n \geqq 2$ の励起状態の波動関数は，箱の中に節をもつ．たとえば，$\Psi_2(\frac{a}{2})=0$ となる．これは，$n=2$ の状態では，どんなに長時間見張っていても箱の中央に粒子を見出すことはあり得ないことを示している．にもかかわらず，$x=\frac{a}{4}$ と $x=\frac{3}{4}a$ に粒子を見出す確率はともに 0 でなく，互いに等しい．古典論では，箱の中央に粒子が来ないならば，粒子は箱の右半分か左半分のいずれか一方にしか存在しないはずであるが，量子論においてはこのような限定はできない．

調和振動子

バネ（力の定数 $k>0$）におもり（質量 m の質点）をつるし，平衡点（$x=0$）からずらして放すと，平衡点からのずれ（変位 x）に比例する復元力（$F=-kx$）が働くため，おもりは平衡点を中心に振動する．これは 1 次元の**調**

和振動子とよばれ，その**固有振動数** ν は次式で与えられる．

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{1.46}$$

おもりの速度を v とすると振動子のエネルギーは次のように表わされる．

$$E = \frac{1}{2}mv^2+\frac{1}{2}kx^2 \tag{1.47}$$

これは式（1.28）に対応し，この場合 $p=mv$, $U=\frac{1}{2}kx^2$ である．よって式（1.30）から1次元調和振動子の Schrödinger 方程式として次式が得られる．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\Psi = E\Psi \tag{1.48}$$

この式は，次式に従うエネルギー準位についてのみ有意な解を与える[4,5,7,20]．

$$E_n = (n+\frac{1}{2})h\nu \qquad (n = 0, 1, 2, \cdots) \tag{1.49}$$

ここで，式（1.48）を解いて得られる固有振動数 ν は，古典論から得られる公式（1.46）と同じになる．規格化された波動関数 Ψ_n は次式で表わされる．

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{2^n n!\,\pi^{1/2}}\right)^{1/2} H_n(t)\,\exp\left(-\frac{1}{2}t^2\right) \tag{1.50}$$

表 1.2 Hermite 多項式*

$H_0(t)=1$
$H_1(t)=2t$
$H_2(t)=4t^2-2$
$H_3(t)=8t^3-12t$
$H_4(t)=16t^4-48t^2+12$
⋮
$H_8(t)=256t^8-3584t^6+13440t^4-13440t^2+1680$
⋮

* Hermite 多項式は以下の公式にしたがう．

$$\frac{dH_n}{dt}=2tH_n-H_{n+1}$$

$$H_{n+1}=2tH_n-2nH_{n-1}$$

これより $H_{n-1}=\frac{1}{2n}\frac{dH_n}{dt}$ となるから，H_n が知られていれば，H_{n-1}, $H_{n-2},\cdots, H_0$ はすべて求められる．より一般の公式は，

$$H_n(t)=(-1)^n e^{t^2}\frac{d^n}{dt^n}e^{-t^2}.$$

ここで，$\alpha^2=4\pi^2 m\nu/h$, $t=\alpha x$ であり，$H_n(t)$ は **Hermite 多項式**である．表1.2に $H_n(t)$ のいくつかの具体形を示す．式 (1.50) の Ψ_n が式 (1.48) の解であることは容易に確かめられる．たとえば，基底状態 ($n=0$) の波動関数

$$\Psi_0(x) = \alpha^{1/2}\pi^{-1/4}\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2\right)$$

を式 (1.48) の左辺に代入して計算すると，次のようになることが示される．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\Psi_0 = \frac{1}{2}h\nu\Psi_0$$

これは Ψ_0 が式 (1.48) の固有関数であり，対応する固有値が $E_0 = \dfrac{1}{2}h\nu$ であることを示している．同様にして，Ψ_1 が固有関数であることおよび $E_1=\dfrac{3}{2}h\nu$ であることが確かめられる．以下同様にして，1次元調和振動子の固有関数と固有値が，それぞれ，式 (1.50) と式 (1.49) で与えられることがわかる．式 (1.49) から明らかなように，調和振動子のエネルギー準位は一定の間隔 $h\nu$ をもち，これは Planck の量子論のエネルギー量子に相当する[a]．振動子の量子数 n は，箱の中の粒子の場合と異なり，$n=0$ から始まる．この場合，零点エネルギーはエネルギー準位の間隔 $h\nu$ の半分に等しい．

バネで結ばれた2個の質点の振動

1次元の調和振動子について得られた結果は，バネ（力の定数 k）の両端に結びつけられた2個の質点 A, B の振動運動にほぼそのまま適用される．A, B の位置座標を x_A, x_B, 質量を m_A, m_B とし，バネ自身は質量をもたないものとして重心の座標 x_G を求めると，

$$x_G = \frac{m_A x_A + m_B x_B}{m_A + m_B}. \qquad (1.51)$$

A と B の相対距離 $|x_B - x_A|$ の平衡距離 a からのずれを x とする．

$$x = |x_B - x_A| - a \qquad (1.52)$$

これらの2式を用い，この体系のエネルギーを計算すると次のようになる．

---

a) Planck・Einstein・Bohr の量子論において，物質による電磁波のエネルギーの授受が，エネルギー量子 $h\nu$ を単位として行われることは，電磁波が調和振動子として振舞うことが反映されたものである．

$$E = \frac{1}{2}m_A v_A{}^2 + \frac{1}{2}m_B v_B{}^2 + \frac{1}{2}k(|x_B - x_A| - a)^2$$
$$= \frac{1}{2}(m_A + m_B)v_G{}^2 + \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{1}{2}kx^2 \qquad (1.53)$$

ここで，v_A, v_B, v_G, v は，それぞれ，x_A, x_B, x_G, x に対応する速度を表わし，μ は A と B の**換算質量**とよばれる量である．

$$\mu = (m_A{}^{-1} + m_B{}^{-1})^{-1} \qquad (1.54)$$

重心に固定した座標系（重心座標系）を用いてこの運動をながめると，式（1.53）の最後の式の第 1 項は 0 となるので，

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{1}{2}kx^2. \qquad (1.55)$$

この式は，m が μ に変っている以外は式（1.47）とまったく同じである．したがって，バネで結ばれた 2 個の粒子の振動運動[a]は，すでに述べた 1 次元調和振動子と等価であり，式（1.49）と同じ形のエネルギー準位をもつ．

相対運動

2 個の質点（質量 m_A, m_B）が相対座標のみに依存する位置エネルギーをもつ一般の場合について，Schrödinger 方程式を求めてみよう．各質点の位置座標を (x_A, y_A, z_A), (x_B, y_B, z_B) とし，相対座標 (x, y, z) および重心座標 (x_G, y_G, z_G) を導入すると，

$$\begin{aligned} x &= x_A - x_B, & x_G &= (m_A x_A + m_B x_B)/(m_A + m_B) \\ y &= y_A - y_B, & y_G &= (m_A y_A + m_B y_B)/(m_A + m_B) \qquad (1.56) \\ z &= z_A - z_B, & z_G &= (m_A z_A + m_B z_B)/(m_A + m_B). \end{aligned}$$

この系のエネルギーは式（1.53）と同様にして式（1.54）の換算質量 μ を含む次の形に書き表わされる．

$$E = \frac{1}{2}(m_A + m_B)v_G{}^2 + \frac{1}{2}\mu v^2 + U(x, y, z) \qquad (1.57)$$

ここで，v_G は重心の速度，v は相対速度であり，それぞれ次式に従う．

$$v_G{}^2 = (dx_G/dt)^2 + (dy_G/dt)^2 + (dz_G/dt)^2$$
$$v^2 = (dx/dt)^2 + (dy/dt)^2 + (dz/dt)^2$$

---

a）2 原子分子の振動運動（分子振動）はこれに相当すると考えてよい．

重心座標系においては $v_G=0$ であるから，$E=\frac{1}{2}\mu v^2+U$ となり，$p=\mu v$ とおくと $E=\frac{p^2}{2\mu}+U$ の形になる．したがって，2個の粒子の相対運動に対する Schrödinger 方程式は，換算質量と相対座標を用いて次のように表わされる．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U\right]\Psi = E\Psi \tag{1.58}$$

剛体回転子

Schrödinger 方程式のもう一つの重要な具体例として，一定距離 r で結ばれた2個の質点 A, B（質量 m_A, m_B）の自由回転運動を取り上げよう．これはすでに一般的に取り扱った相対運動の特殊な例であり，相対座標 (x, y, z) が $r^2=x^2+y^2+z^2$ を満たすように半径 r の球面上に拘束されている以外は何の力も及ぼされない質量 $\mu=(m_A{}^{-1}+m_B{}^{-1})^{-1}$ の粒子の運動と同等である．あるいは，長さ r の頑丈な棒の一端を固定し，他端に質量 μ を固定して自由な回転を行う回転子の問題と考えてもよい．式（1.58）において $U=0$ とおくと，

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi = E\Psi \tag{1.59}$$

r が一定であるという条件を考慮するためには極座標を用いると都合が良い．直交座標 x, y, z は z 軸を極とする極座標により，次のように表わされる．

$$\begin{aligned} z &= r\cos\theta \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ x &= r\sin\theta\cos\varphi \end{aligned} \tag{1.60}$$

極座標を用いると ∇^2 は次式のようになる（付録C問5参照）[7,15,20]．

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{1.61}$$

ここで，あとの便宜のため r に依存する部分と角度 θ, φ に依存する部分を区別し，

$$\begin{aligned} \hat{A}(r) &= \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \\ \hat{B}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \end{aligned} \tag{1.62}$$

とおいて式（1.59）を書き直すと次の形になる．

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\{\hat{A}(r)+\hat{B}(\theta,\varphi)\}\Psi = E\Psi \qquad (1.63)$$

ここで，$I=\mu r^2$ で定義される量は**慣性モーメント**とよばれる．

r が一定であることを用いると，Ψ は θ と φ のみの関数であるから $\Psi(\theta,\varphi)$ と表わして良く，$\hat{A}(r)\Psi(\theta,\varphi)=0$ となるので，剛体回転子の Schrödinger 方程式は次のように表わされる．

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\hat{B}(\theta,\varphi)\Psi(\theta,\varphi) = E\Psi(\theta,\varphi) \qquad (1.64)$$

$\hat{B}(\theta,\varphi)$ は **Legendre 演算子**とよばれ，その数学的性質は量子力学が誕生する以前からよく知られていた．式（1.64）を解く数学的手続は参考書[20]にゆずり，ここでは結果のみを記すことにする．

$$\hat{B}(\theta,\varphi)Y_{l,m}(\theta,\varphi) = -l(l+1)Y_{l,m}(\theta,\varphi) \qquad (l=0,1,2,\cdots) \qquad (1.65)$$

$\hat{B}$ の固有関数 $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ は**球面調和関数**とよばれる．整数 l のほかに，もう一つの整数 m の値によって異なる関数となる（表 1.3）．同じ l の値に対し，m の値は $-l$ から $+l$ までの $2l+1$ 個の整数値に限定される．

$$m=-l, -l+1, \cdots, 0, \cdots, l-1, l \qquad (1.66)$$

式（1.65）より，$\Psi=Y_{l,m}$ は式（1.64）を満たすから，比較により次式が得られる．

$$E=\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1) \qquad (l=0,1,2,\cdots) \qquad (1.67)$$

表 1.3 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$

$Y_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$Y_{2,\pm2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm i2\varphi}$
$Y_{1,0}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$Y_{3,0}=\sqrt{\frac{7}{16\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
$Y_{1,\pm1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$	$Y_{3,\pm1}=\sqrt{\frac{21}{64\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
$Y_{2,0}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$Y_{3,\pm2}=\sqrt{\frac{105}{32\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\, e^{\pm i2\varphi}$
$Y_{2,\pm1}=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$	$Y_{3,\pm3}=\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{\pm i3\varphi}$

このように剛体回転子のエネルギーも量子化され，式（1.67）に従う値しか許されない．基底状態は $l=0$ の場合であり，$E=0$ となる．式（1.66）より，$l=0$ については $m=0$ しかなく，表 1.3 より，基底状態の波動関数は，$\Psi=Y_{0,0}=\dfrac{1}{2\sqrt{\pi}}$ となる．これは定数値であるから，基底状態において，回転子の向きは，どの方向についても等しい確率をもつ．したがって，古典的運動を行う回転子のように，エネルギーが最小の状態では一定の向きをもって静止すると考えるわけにはいかない．$l=1, m=0$ の状態では，$\Psi=Y_{1,0}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\dfrac{z}{r}$ となる．この場合，回転子の向きは z 軸方向を向く確率が最も高く，$x-y$ 面内を向く確率は 0 となる．

時間に依存する波動方程式

次式の $\Psi(x)$ は定常波の方程式（1.27）を満たす．

$$\Psi(x) = a\exp\left\{i\frac{2\pi}{\lambda}(x+b)\right\} \tag{1.68}$$

a は振幅の最大値を，b は位相を定める定数である．ここで時刻を t とし，$b=-ut$ とおくと，この波は x 軸の正の方向へ速度 u で移動する．これは波を観測するわれわれの方が x 軸の負の方向へ速度 u で移動することにより，定常波が逆方向に進行することに相当する．進行波の速度 u は波長 λ と振動数 ν の積に等しいから，この進行波の振幅 $\Psi(x, t)$ は次のように書かれる．

$$\Psi(x,t) = a\exp\left\{i\frac{2\pi}{\lambda}(x-ut)\right\} = a\exp\left\{i\left(\frac{2\pi x}{\lambda}-2\pi\nu t\right)\right\} \tag{1.69}$$

両辺を x または t で偏微分すると，それぞれ，次のようになる．

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x} = i\frac{2\pi}{\lambda}\Psi, \qquad \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i2\pi\nu\Psi$$

ここで Planck の公式 $E=h\nu$ と de Broglie の関係式 $p\lambda=h$ を用い，$\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$ を使うと，Ψ に関する次の連立方程式が得られる．

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial x} = p\Psi \quad (1.70\text{-a}) \qquad i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = E\Psi \quad (1.70\text{-b})$$

一般の場合についてこれを解くためには，E と p の関係を知る必要がある．

古典力学においては，エネルギー E は運動量 p，位置座標 x および時刻 t の関数として表わされる．

$$E = H(p, x, t) \tag{1.71}$$

右辺は **Hamilton 関数**とよばれる．これを式 (1.70-b) に代入し，H の表式中に現われる p が $\varPsi$ に作用するときには式 (1.70-a) を利用することにより，(1.70-a, b) の連立方程式が解かれる．この操作は Hamilton 関数に含まれる運動量 p を，$-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ で置き換えて得られる Hamilton 演算子

$$\hat{H} = H\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x, t\right) \tag{1.72}$$

を含む次の式を解くことに相当する．

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{1.73}$$

この式は単純な進行波の式 (1.69) から出発して得られたものであるが，より一般の場合にも成り立つ基本的な波動方程式であることが，多くの事実に基づいて実証されている．

式 (1.73) は定常状態に対する波動方程式 (1.32) を含んでいる．定常状態のエネルギー E は時間に依存しないから式 (1.71) より，$\hat{H}=E$ とおいて構わない．そこでこれを式 (1.73) に代入し，時間について積分すると

$$\Psi(x, t) = \varPsi(x)\exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \tag{1.74}$$

ここで $\varPsi$ は時刻を含まず，座標のみに依存する．$|\Psi|^2$ を計算すると，

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\varPsi(x)|^2 \tag{1.75}$$

となる．よって，定常状態では，粒子の存在確率は座標のみの関数であり，時間によって変動しない．定常状態の粒子の存在確率は $\Psi(x, t)$ を用いずとも $\varPsi(x)$ によって記述できる．定常状態の波動関数 $\varPsi$ が満たすべき方程式は，式 (1.74) を式 (1.73) に代入して整理すると，

$$(\hat{H}\varPsi - E\varPsi)\exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) = 0$$

となるから，$\hat{H}\varPsi=E\varPsi$ となり，式 (1.32) と一致する．

上で述べたように，Hamilton 演算子 $\hat{H}$ は古典的な Hamilton 関数から，$p\to -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ の置き換えによって求められる．これを1次元1粒子の系につい

て確かめておこう．質量 m，運動量 p，位置エネルギー $U(x)$ の粒子の Hamilton 関数は，

$$H=\frac{p^2}{2m}+U(x).$$

$p\to -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ の置換によって

$$p^2\to\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}=-\hbar^2\nabla^2.$$

よって，

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(x).$$

この $\hat{H}$ を用いると，$\hat{H}\Psi=E\Psi$ から式（1.30）と同じ式が導かれる．

相対論の波動方程式

一般に $u>0$ とすると $f(x-ut)$ は進行波を，$g(x+ut)$ は後退波を表わす．式（1.69）の $\Psi(x, t)$ の代りに，

$$\Psi^*(x, t)=a\exp\left\{-i\frac{2\pi}{\lambda}(x-ut)\right\} \tag{1.76}$$

を用いても，これも進行波であるから式（1.69）の場合と同様の議論が展開される．その結果，式 (1.70-a) が $i\hbar\partial\Psi^*/\partial x=p\Psi^*$ となるため，p に対応する演算子は $-i\hbar\partial/\partial x$ ではなく，$i\hbar\partial/\partial x$ になる．こうしても最終的に式 (1.73) と同等な結果が得られることに変りはない．$p=\pm i\hbar\partial/\partial x$ のどちらの符号を選ぶかは任意であるが，慣例として，$p=-i\hbar\partial/\partial x$ が一般に用いられる．

基礎方程式の導出に当たってこのような任意性があることは，より一般性の高い方程式の存在を暗示している．上述の式（1.69）の Ψ と式（1.76）の Ψ^* の任意の線型結合 $\Phi=A\Psi+B\Psi^*$ がより一般の進行波を表わすので，これを用いると，式（1.70-a）に相当する式は次のようになる．

$$\partial(A\Psi+B\Psi^*)/\partial x=i\frac{2\pi}{\lambda}(A\Psi-B\Psi^*)$$

演算子の固有方程式の形を得るために，x および t について，それぞれ 2 次微分を求めてから，$p\lambda=h$ と $E=h\nu$ の関係を使うと，Φ について次の連立方程式が得られる．

$$-\hbar^2\partial^2\Phi/\partial x^2 = p^2\Phi \quad (1.77\text{-a}) \qquad -\hbar^2\partial^2\Phi/\partial t^2 = E^2\Phi \quad (1.77\text{-b})$$

p^2 には $-\hbar^2\partial^2/\partial x^2$ が対応することがわかるから，E^2 の表式中の p^2 をすべてこの対応関係を用いて演算子に置き換えたものを $\hat{H}^2$ とすると，解くべき方程式として次式が得られる．

$$-\hbar^2\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = \hat{H}^2\Phi \qquad (1.78)$$

相対論による関係式 $E^2=c^2(m^2c^2+p^2)$ が使えるときには，これを用いて (1.77) の 2 式から E^2 と p^2 を消去することにより，次式が与えられる．

$$-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = \left[-\nabla^2+\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right]\Phi \qquad (1.79)$$

これは **Klein-Gordon 方程式**とよばれる**相対論的波動方程式**である．この式は中間子などの素粒子の記述に重要であることがわかったが，一方では，電子などの荷電粒子に適用しようとすると粒子の存在確率の解釈に困難が生じることが示された[4,7]．この困難の原因は式 (1.78) が式 (1.73) と異なり，時間に関する 2 次微分を含むためであることが知られているので，$\hat{H}^2=(\hat{H})^2$ の形に表わされるものと仮定してみよう．そうすると，

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\hat{H}\right)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\hat{H}\right)\Phi = 0 \qquad (1.80)$$

となり，式 (1.73) と同じ形の $i\hbar\partial\Phi/\partial t=\hat{H}\Phi$ が成り立てば，式 (1.80) も成立し，したがって式 (1.78) も満たされる．次の問題はこのような $\hat{H}$ を求めることである．式 (1.78) と式 (1.79) を比較し，$\hat{H}^2=(\hat{H})^2$ の仮定を用いると次式が得られる．

$$(\hat{H})^2 = \hat{H}^2 = \hbar^2c^2\left[-\nabla^2+\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right] = (-ic\hbar\nabla)^2+(mc^2)^2 \qquad (1.81)$$

そこで，最後の式が $\hat{H}$ の 2 乗から得られるはずであることに注意して，$\hat{H}$ を次のようにおいてみる．

$$\hat{H} = -ic\hbar\left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x}+\alpha_2\frac{\partial}{\partial y}+\alpha_3\frac{\partial}{\partial z}\right)+\beta mc^2 \qquad (1.82)$$

1 次元の場合，$\hat{H}=-ic\hbar\alpha\dfrac{\partial}{\partial x}+\beta mc^2$ であり，式 (1.81) が成り立つための条件は，次のようになる．

$$\alpha^2 = 1, \quad \beta^2 = 1, \quad \alpha\beta+\beta\alpha = 0 \qquad (1.83)$$

これは α と β がスカラー量であるとみなす限り満たされ得ない．しかし，α と β に次の 2 行 2 列の行列をあてはめてみると式（1.83）は成立する[a]．

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{1.84}$$

より一般の式（1.82）に対しては，次の行列を用いれば良いことが示される．

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{1.85}$$

これらの 4 行 4 列の行列は，**Dirac 行列**とよばれるものである．Dirac（1928 年）はこれらの行列を含む式（1.82）の $\hat{H}$ を用いることにより，相対論の効果を含む量子力学の基礎方程式が式（1.73）と同じ形に書けることを明らかにした[b]．ただし，この場合，$\boldsymbol{\Psi}$ は 4 成分（$\boldsymbol{\Psi}_1, \boldsymbol{\Psi}_2, \boldsymbol{\Psi}_3, \boldsymbol{\Psi}_4$）をもつベクトル量となる．Dirac はこれからさらに，電子が**スピン**とよばれる固有の角運動量をもつことを示すとともに，**陽電子**の存在を予言（1930 年）した．陽電子は宇宙線の研究から Anderson（1932 年）によって発見された．

ここでは相対論の効果を直接含む波動方程式について学んだが，以下本書では，スカラー量の波動関数を用いる非相対論の波動方程式（1.73）に基礎を置いて話をすすめる．

---

a）　このとき，式（1.83）の右辺の 1 は単位行列 **1** を，0 は零行列 $\boldsymbol{O}$ を表わす（付録 **B** 参照）．

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{O} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

b）　式（1.82）を Dirac の Hamilton 演算子といい，これを用いて得られる式（1.73）の形の波動方程式を **Dirac 方程式**とよぶ．

1.4　量子力学の基本法則

一般の系の記述

N 個の粒子から成る一般の系の波動関数は，$3N$ 個の空間座標（$x_1, y_1, z_1, \cdots\cdots, x_N, y_N, z_N$）と時刻 t の関数である．以下便宜上，$3N$ 個の座標変数を一括して q と略記する．N 粒子系の波動関数 $\Psi(q, t)$ は 1 粒子系の場合と同様に次式に従う．

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{1.86}$$

系が取り得る状態は，この式を満たす Ψ に相当する状態に限られ，系の**固有状態**とよばれる．$|\Psi|^2 dq$ は，Ψ で表わされる固有状態において，各粒子を $x_i \sim x_i + dx_i$，$y_i \sim y_i + dy_i$，$z_i \sim z_i + dz_i$ の範囲の体積 $dx_i dy_i dz_i$ の空間内に見出す確率を表わす．

$\hat{H}$ は N 粒子系の Hamilton 演算子であり，古典的な Hamilton 関数 $H(p, q, t)$ から次の置換操作によって求められる．

$$\hat{H} = H(\hat{p}, q, t) \tag{1.87}$$

$$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q} \tag{1.88}$$

ここで，座標 q に対応させて運動量を一括して p で表わした．より詳細に記すと，各粒子の運動量成分 $(p_i)_x, (p_i)_y, (p_i)_z$（$i=1, 2, \cdots, N$）に対して，次の置換公式を用いる．

$$(\hat{p}_i)_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i},\quad (\hat{p}_i)_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y_i},\quad (\hat{p}_i)_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z_i} \tag{1.89}$$

$H(p, q, t) = E$（定数）となる定常状態においては，

$$\Psi(q, t) = \mathit{\Psi}(q)\exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right),\qquad |\Psi(q, t)|^2 = |\mathit{\Psi}(q)|^2$$

であり，$\mathit{\Psi}(q)$ は次式に従う．

$$\hat{H}\mathit{\Psi} = E\mathit{\Psi} \tag{1.90}$$

$\Psi(q, t)$ および $\mathit{\Psi}(q)$ の規格化条件はそれぞれ次のように書ける．

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(q, t)|^2 dq = 1,\qquad \int_{-\infty}^{\infty}|\mathit{\Psi}(q)|^2 dq = 1 \tag{1.91}$$

詳しく書くと，$dq = dx_1dy_1dz_1dx_2 \cdots dz_{N-1}dx_Ndy_Ndz_N$ であり，規格化条件の積分は $3N$ 個の変数の多重積分であって，各変数の積分範囲は $-\infty$ から $+\infty$ までである．

物理量と演算子

$\hat{H}\Psi = E\Psi$ の関係は，エネルギーに対応する演算子 $\hat{H}$ の固有方程式であり，定常状態のエネルギーはこの方程式の解として与えられるエネルギー固有値に等しい値しか許されない．同様の関係式は一般の古典物理量 F についても与えられる．

$$\hat{F}\phi = f\phi \tag{1.92}$$

ここで F に対応する演算子 $\hat{F}$ は，$\hat{H}$ を求める手続と同様にして求められる．

$$\hat{F} = F(\hat{p}, q), \qquad \hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q} \tag{1.93}$$

一般に式（1.92）の固有値 f は物理量 F の測定値として可能な値である．測定値は実数であるから固有値は実数であり，そのため，物理量の演算子 $\hat{F}$ は一般に **Hermite 演算子**である．$\hat{F}$ の表式中に含まれる $i = \sqrt{-1}$ をすべて $-i$ で置換して得られる演算子を $\hat{F}^*$ とすると，Hermite 演算子には次の性質がある．

$$\int \Psi_1 \hat{F} \Psi_2 dq = \int \Psi_2 \hat{F}^* \Psi_1 dq \tag{1.94}$$

ここで，Ψ_1, Ψ_2 は一般の波動関数 $\Psi(q, t)$ または $\Psi(q)$ と同様に，一価有限連続で規格化可能な任意の関数である．このような関数 Ψ_1, Ψ_2 に対して，$\hat{F}$ は一般に以下の関係式を満たす**線型演算子**である．

$$\begin{gathered} \hat{F}(\Psi_1 + \Psi_2) = \hat{F}\Psi_1 + \hat{F}\Psi_2 \\ \hat{F}(c\Psi_1) = c\hat{F}\Psi_1, \qquad \hat{F}(c\Psi_2) = c\hat{F}\Psi_2 \end{gathered} \tag{1.95}$$

ここで c は任意の数である．

式（1.92）を満たす $\hat{F}$ の固有値 f と固有関数 ϕ には種々の組合せのもの (f_1, ϕ_1), (f_2, ϕ_2), $\cdots$ が存在する．固有値の集合を $\{f_i\}$，固有関数の集合を $\{\phi_i\}$ と書くことにする．固有関数には定数倍の任意性があり，縮重した固有値に属す固有関数には，さらにそれらの線型結合も同じ固有値の固有関数と

なることによる任意性があるが，ふつう次の2条件を満たすものが選ばれる．

$$\text{(直交条件)}\qquad \int \phi_i^*(q)\phi_j(q)dq = 0 \qquad (i \neq j) \tag{1.96}$$

$$\text{(規格化条件)}\qquad \int \phi_i^*(q)\phi_j(q)dq = 1 \qquad (i = j) \tag{1.97}$$

積分範囲は式（1.91）と同様であり，便宜上省略した．これらの2条件を満たす関数の集合を**正規直交系**または**規格直交系**という．$i=j$ のとき $\delta_{ij}=1$, $i \neq j$ のとき $\delta_{ij}=0$ となる記号 δ_{ij} を用いると，上の2式は次のようにまとめられる．

$$\text{(規格直交条件)}\qquad \int \phi_i^*\phi_j dq = \delta_{ij} \tag{1.98}$$

測定値と期待値

系が一定のエネルギー E をもつ定常状態にあるならば，いつ測定してもエネルギーの測定値は E に等しくなるが，他の物理量については常に同じ測定値が得られるとは限らない．

長さ a の1次元の箱の中の粒子のエネルギーは，式（1.42）より

$$E_n = n^2h^2/(8ma^2) = (n\pi\hbar/a)^2/(2m) \tag{1.99}$$

これより運動量の大きさは，$|p|=n\pi\hbar/a$ であることがわかるが，その符号は確定しない．ここで，運動量演算子 $\hat{p}=-i\hbar\partial/\partial x$ の固有方程式

$$-i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial x} = p\phi$$

を解くと，固有値 p に対応する次の固有関数が得られる．

$$\phi = A\exp(ipx/\hbar)$$

これを用いると，式(1.99)の E_n に対応する状態の波動関数 Ψ_n は次のように，運動量固有値 $p^{\pm}=\pm n\pi\hbar/a$ に対応する運動量固有関数 ϕ^+ と ϕ^- の重ね合せで表わされる．

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a} = B\phi^+ - B\phi^-$$

ここで，$B=\sqrt{\dfrac{2}{a}}(iA)^{-1}$, $\phi^{\pm}=A\exp(ip^{\pm}x/\hbar)$ である．よって，状態 Ψ_n について運動量を測定すると，測定値は $n\pi\hbar/a$ か，$-n\pi\hbar/a$ のどちらかになり，＋と－の測定値の出現確率は同じになると考えられる．この例だけから一般的規則を見出すことは容易でないが，以下の規則（1）および（2）が一

般に成り立つことが知られている.

(1) 系の状態を表わす波動関数 $\Psi(q,t)$ は，任意の物理量 F の固有関数 $\{\phi_i\}$ の線型結合で表わされる[a].

$$\Psi(q,t)=\sum_i c_i(t)\phi_i(q) \tag{1.100}$$

ただし，

$$\hat{F}\phi_i(q)=f_i\phi_i(q)$$

(2) 物理量 F に関する個々の測定値は，対応する演算子 $\hat{F}$ の固有値 $\{f_i\}$ のどれか一つと一致し，その出現確率 $P(f_i)$ は式 (1.100) の展開係数 c_i を含む次式で表わされる.

$$P(f_i)=|c_i|^2/\sum_j|c_j|^2 \tag{1.101}$$

以上の規則より，同一の状態 Ψ について同等な測定を繰返して測定値の平均値 $\langle\bar{f}\rangle$ を求めると，次のようになると期待される.

$$\langle\bar{f}\rangle=\sum_i P(f_i)f_i \tag{1.102}$$

これは，次式で定義される $\hat{F}$ の**期待値** $\langle\hat{F}\rangle$ に等しいことが示される.

$$\langle\hat{F}\rangle=\int\Psi^*\hat{F}\Psi dq\Big/\int\Psi^*\Psi dq \tag{1.103}$$

積分は q で代表されるそれぞれの変数の全変域について行う．規格化された Ψ については，分母は1になるので省略しても構わない.

確定値と不確定性

物理量 F の測定値として，$\hat{F}$ の固有値 $\{f_i\}$ のうちの特定の値 f が常に観測されるとき，F は**確定値**をもつという．このようなことが起こるのは，系の状態が定常状態であって，しかもその状態の波動関数 $\Psi(q)$ がこの物理量の固有値 f に属す固有関数になっている ($\hat{F}\Psi=f\Psi$) 場合に限られる.

一般に演算子 $\hat{F}$ と $\hat{G}$ に共通な固有関数系が存在するとき，次式が成り立つ.

$$\hat{F}\hat{G}=\hat{G}\hat{F} \tag{1.104}$$

また逆にこの式が成り立つならば，$\hat{F}$ と $\hat{G}$ に共通な固有関数系が存在する．この場合，$\hat{F}$ と $\hat{G}$ は順序を交換できるため，**交換可能**または**可換**であるという．物理量 F が確定値をもつのは，$\hat{F}$ と可換な $\hat{H}$ をもつ系に限られる.

a) 任意の関数が $\{\phi_i\}$ の線型結合で表わされるとき，$\{\phi_i\}$ は完全系（完備系）であるという.

$\hat{F}$ と可換でない $\hat{H}$ をもつ系については，F は確定値をもたず，前述の規則 (2) に従う出現確率 $P(f_i)$ で測定値 f_i が現われる．

可換でない 2 種の物理量は同時に確定値をもつことはない．そのような例として，位置座標 x とこれに対応する運動量 p_x を取り上げる．式 (1.93) の規則より，$\hat{x}=x$, $\hat{p}_x=-i\hbar\partial/\partial x$ であるから，x の任意の関数 ϕ について，

$$\hat{x}\hat{p}_x\phi = x(-i\hbar\partial/\partial x)\phi = -i\hbar x(\partial\phi/\partial x)$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\phi = (-i\hbar\partial/\partial x)(x\phi) = -i\hbar\phi - i\hbar x(\partial\phi/\partial x)$$

よって，

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\phi = i\hbar\phi$$

ϕ は任意であるから，

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \tag{1.105}$$

これは $\hat{x}$ と $\hat{p}_x$ が可換でないことを示している．同様の関係は，$\hat{y}$ と $\hat{p}_y$，$\hat{z}$ と $\hat{p}_z$ についても成り立つ．したがって，位置座標と運動量の測定値が同時に確定することはあり得ないことがわかる．

位置 q と運動量 p の不確定さ $\varDelta q$ と $\varDelta p$ の間には次の関係があることが，Heisenberg（1927 年）によって見出された．

$$\varDelta q\varDelta p \geq \frac{1}{2}\hbar \tag{1.106}$$

これを**不確定性関係**という．このほか，エネルギーの不確定さ $\varDelta E$ と測定に要する時間 $\varDelta t$ の間にもよく似た関係が知られている．

$$\varDelta E\varDelta t \gtrsim \hbar \tag{1.107}$$

式（1.106）（1.107）を，**不確定性原理**という．

1.5 角 運 動 量

位置座標，運動量と並んで重要な物理量として，ここでは角運動量を取り上げ，その性質について調べる．角運動量は原子や分子の記述に重要であり，とくにスペクトルの説明において決定的に重要な役割を演ずる．また，電子に特有な物理量として，あとで電子のスピンを取り扱うが，これは角運動量の特殊な例である．

軌道角運動量

位置座標 (x, y, z) を表わすベクトルを $\boldsymbol{r}$，対応する運動量 (p_x, p_y, p_z) を表わすベクトルを $\boldsymbol{p}$ とするとき，これらのベクトル積 $\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ で定義されるベクトル量 $\boldsymbol{l}$ を**軌道角運動量**という．

$$\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p} = (yp_z - zp_y,\ zp_x - xp_z,\ xp_y - yp_x) \tag{1.108}$$

これに対応する量子力学の演算子 $\hat{\boldsymbol{l}}=(\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z)$ は，式 (1.108) に含まれる p_x, p_y, p_z をすべて対応する演算子 $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ で置換えることによって与えられる．式 (1.93) の規則と極座標を用いると，次の公式が得られる．

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar(-\sin\varphi\ \partial/\partial\theta - \cot\theta\cos\varphi\ \partial/\partial\varphi) \\ \hat{l}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar(\cos\varphi\ \partial/\partial\theta - \cot\theta\sin\varphi\ \partial/\partial\varphi) \\ \hat{l}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial\varphi \end{aligned} \tag{1.109}$$

軌道角運動量の 2 乗 $\boldsymbol{l}^2$ は次式のように表わされる．

$$\boldsymbol{l}^2 = \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{l} = (l_x, l_y, l_z)\cdot(l_x, l_y, l_z) = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \tag{1.110}$$

これに対応する演算子は式 (1.109) より次のように表わされる．

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{1.111}$$

右辺と式 (1.62) の Legendre 演算子 $\hat{B}(\theta, \varphi)$ を比較すると，$\hat{\boldsymbol{l}}^2 = -\hbar^2\hat{B}(\theta, \varphi)$ であることがわかるから，式 (1.65) より，次式が得られる．

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m} \tag{1.112}$$

また，表 1.3 を参照することにより，次の関係も確かめられる．

$$\hat{l}_z Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m} \tag{1.113}$$

したがって，球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ は，$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の固有関数であると同時に $\hat{l}_z$ の固有関数でもある．これは，$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ と $\hat{l}_z$ が可換であり，$\boldsymbol{l}^2$ と l_z が同時に確定値をもつような状態が存在することを意味する．なお，$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の固有値は $l(l+1)\hbar^2$ であって，その量子数 l の値は 0 および自然数に限られる．また，$\hat{l}_z$ の固有値は $m\hbar$ であり，その量子数 m の値は $-l$ から $+l$ までの $2l+1$ 個の整数値に限られる．$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ は $\hat{l}_z$ だけでなく，$\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ とも可換であるが，成分どうしは可換でない．そのため，角運動量の複数の成分が同時に確定値をもつ状態は存在しない．角運動量演算子の間の**交換関係**をまとめると，次のようになる．

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{\boldsymbol{l}}^2 = 0, \quad \hat{\boldsymbol{l}}^2\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{\boldsymbol{l}}^2 = 0, \quad \hat{\boldsymbol{l}}^2\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{\boldsymbol{l}}^2 = 0 \tag{1.114}$$

$$\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x = i\hbar\hat{l}_z, \quad \hat{l}_y\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{l}_y = i\hbar\hat{l}_x, \quad \hat{l}_z\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{l}_z = i\hbar\hat{l}_y \tag{1.115}$$

一般の角運動量

式 (1.115) と同じ交換関係[a]に従う演算子を一般に**角運動量演算子**とよび，$\hat{\boldsymbol{l}}$ の代りに $\hat{\boldsymbol{J}}$ で表わすことにする．$\hat{\boldsymbol{J}}^2$ とその成分の一つ $\hat{J}_z$ は可換であり，式 (1.112) (1.113) と同じ形の固有方程式が成り立つ．

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2\psi_{JM} = J(J+1)\hbar^2\psi_{JM} \tag{1.116}$$

$$\hat{J}_z\psi_{JM} = M\hbar\psi_{JM} \tag{1.117}$$

ただし，$\hat{\boldsymbol{J}}^2$ の量子数 J のある値に対し，$\hat{J}_z$ の量子数 M は，$M=-J, -J+1, \cdots, J-1, J$ の $2J+1$ 個の値をとり得る．$2J+1$ の値が整数となるためには，J の値は整数かまたは半整数 $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots\right)$ でなければならない．すでに述べた軌道角運動量の場合には J は整数値に限られたが，後述する電子のスピン角運動量では，J は半整数値になる．

角運動量の合成

互いに可換な二つの角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ と $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ の和で与えられる次の演算子 $\hat{\boldsymbol{J}}$ を考える[b]．

$$\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{J}}_1 + \hat{\boldsymbol{J}}_2 \tag{1.118}$$

$\hat{\boldsymbol{J}}_1^2, \hat{\boldsymbol{J}}_2^2$ の量子数がそれぞれ J_1, J_2 であるとき，$\hat{\boldsymbol{J}}^2$ の量子数 J は次の範囲の値の一つになる．

$$J = J_1+J_2, J_1+J_2-1, \cdots, |J_1-J_2| \tag{1.119}$$

これは，それぞれ J_1, J_2 の長さをもつ二つのベクトルを合成して作られるベクトルの長さが，最大 J_1+J_2，最小 $|J_1-J_2|$ の範囲に限られることに対応する．古典的なベクトル合成では，範囲内の任意の値が許されるが，合成角運動量演算子の量子数は，とびとびの値しか許されない．

---

a) 式 (1.115) から式 (1.114) を導くことができる．したがって，一般の角運動量演算子の定義は，式 (1.115) の形の交換関係だけでよい．

b) 式 (1.118) の $\hat{\boldsymbol{J}}$ も，式 (1.115) の形の交換関係に従う角運動量演算子である．

1章 問 題

［☆］

1. 光速度 c，振動数 ν，波長 λ の関係？　① $c=\nu\lambda$，② $\lambda=c\nu$，③ $\nu=\lambda c$

2. 熱放射のスペクトル分布曲線の極大波長は，温度が 750 K から 1500 K に上がると何倍になるか？　① $\frac{1}{4}$倍，② $\frac{1}{2}$倍，③ 2 倍，④ 4 倍

3. 恒星の表面の温度が 2 倍になると熱放射によって放出されるエネルギーは何倍になるか？　① 2 倍，② 4 倍，③ 8 倍，④ 16 倍

4. Boltzmann 定数 k，気体定数 R，Avogadro 定数 L の関係？　① $k=RL$，② $R=kL$，③ $L=kR$

5. Boltzmann 定数（SI 単位で最も近い数値）？　① 6.02×10^{23}，② 3.0×10^{8}，③ 8.31，④ 1.60×10^{-19}，⑤ 1.38×10^{-23}

6. Planck 定数（SI 単位で最も近い数値）？　① 8.85×10^{-12}，② 1.67×10^{-27}，③ 9.11×10^{-31}，④ 6.626×10^{-34}

7. 光子 1 個のエネルギー E，振動数 ν，Planck 定数 h の関係？　① $E=h\nu$，② $h=E\nu$，③ $\nu=Eh$

8. 仕事関数 W の金属の光電効果における限界波長 λ_t？　① $\lambda_t=hcW$，② $\lambda_t=hc/W$，③ $\lambda_t=Wc/h$

9. 100 kHz の電磁波の振動数？　① 10^5 s，② 10^2 s，③ $10^2\ \mathrm{s^{-1}}$，④ $10^5\ \mathrm{s^{-1}}$

10. 1 m に 100 個の波の波数？　① 100 $\mathrm{cm^{-1}}$，② 100 $\mathrm{m^{-1}}$，③ 1 $\mathrm{cm^{-1}}$

11. 波長 100 nm の真空紫外光の光子 1 個のエネルギーは，波数 1000 $\mathrm{cm^{-1}}$ の赤外線の光子 1 個のエネルギーの何倍か？　① 10 倍，② 100 倍，③ 1000 倍

12. 初速度が無視できる電子を 10 V の電位差をかけて加速したときに，最終的に電子がもつ運動エネルギー？　① 0.1 eV，② 1.0 eV，③ 10 eV，④ 100 eV

13. 1 電子ボルト（eV）と等価なエネルギー？　① 1.602×10^{-19} J，② 96.485 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$，③ 23.06 kcal $\mathrm{mol^{-1}}$

14. アルカリ金属のある種の合金に真空紫外線を照射すると，入射した光子（photon）の 20% が光電子の放出を伴い，光電効果の**量子効率**（量子収率，量子収量）は 0.2 に達する．ヘリウム放電管から放射される 10^{12} photon $\mathrm{s^{-1}}$ の強度の真空紫外光をこの合金に照射したときに期待される光電流の大きさはいくらか？　① 30 mA，② 0.3 mA，③ 3 μA，④ 0.03 μA，⑤ 300 pA，⑥ 3 pA

15. Rydberg の公式？　① $\lambda=\frac{R}{m^2}-\frac{R}{n^2}$，② $\frac{1}{\lambda}=\frac{R}{m}-\frac{R}{n}$，③ $\frac{1}{\lambda}=\frac{R}{m^2}-\frac{R}{n^2}$

16. エネルギー準位 E_n からエネルギー準位 E_m へ遷移するときに吸収される光子の振動数 ν？　① $\nu=(E_n-E_m)h$，② $\nu=(E_m-E_n)h$，③ $\nu=(E_n-E_m)/h$，④ $\nu=(E_m-E_n)/h$

17. 水素原子のイオン化エネルギー？　① Rhc，② Rh/c，③ R/hc，④ $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B}$，

⑤ $\dfrac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B}$，⑥ $\dfrac{e^2}{16\pi\epsilon_0 a_B}$，⑦ 1.36 eV，⑧ 13.6 eV，⑨ 136 eV

18. Bohr 半径 (a_B)？　① 0.529 Å，② 5.29 Å，③ 52.9 Å，④ 5.29 pm，⑤ 52.9 pm，⑥ 529 pm

19. 波長 λ の光子の運動量の大きさ？　①λh，②λ/h，③h/λ

20. Compton 効果により散乱されて進行方向が変化した光子の波長をもとの光子の波長と比べると？　①長い，②短い，③変らない

21. 運動量の大きさが p である粒子に伴う物質波の波長？　① ph，② p/h，③ h/p

22. $\nabla^2 = d^2/dx^2$ を用いて $\nabla^2 x^3$ を計算すると？　① $3x^2$，② $6x$，③ 6

23. 微分方程式 $d\Psi/dx = a\Psi$ を満たす関数 Ψ？　① $\Psi = a\log x$，② $\Psi = ae^x$，③ $\Psi = e^{ax}$

24. 微分方程式 $d^2\Psi/dx^2 = -\Psi$ を満たす関数 Ψ？　① $\Psi = e^x$，② $\Psi = e^{-x}$，③ $\Psi = e^{ix}$，④ $\Psi = e^{-ix}$

25. 長さ a の1次元の箱の中に封入された質量 m の粒子のエネルギー準位 E_n (n は自然数)？　① $E_n = nh/(8ma)$，② $E_n = n^2h^2/(8ma^2)$，③ $E_n = n^2\hbar^2/(2ma^2)$

26. 振動数 ν の1次元調和振動子のエネルギー準位 E_n (n は0または自然数)？
① $E_n = nh\nu$，② $E_n = n + \dfrac{1}{2}h\nu$，③ $E_n = \left(n + \dfrac{1}{2}\right)h\nu$，④ $E_n = nh\nu + \dfrac{1}{2}$，⑤ $E_n = \left(n + \dfrac{1}{2}h\right)\nu$

27. 力の定数 k，質量 m の1次元調和振動子の振動数 ν？　① $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{km}$，② $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{k}{m}}$，③ $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{m}{k}}$，④ $\nu = 2\pi\sqrt{\dfrac{k}{m}}$，⑤ $\nu = 2\pi\sqrt{\dfrac{m}{k}}$

28. 質量 m_A, m_B の原子 A, B が距離 r で結ばれている2原子分子 AB の慣性モーメント I？　① $I = \dfrac{m_A m_B}{m_A + m_B}r^2$，② $I = (m_A{}^{-1} + m_B{}^{-1})r^2$，③$I = (m_A + m_B)r^2$

29. 慣性モーメント I の2原子分子の回転エネルギー準位 E_J (J は0または自然数)？　① $E_J = \dfrac{\hbar^2(2J+1)}{2I}$，② $E_J = \dfrac{\hbar^2(J^2+1)}{2I}$，③ $E_J = \dfrac{\hbar^2(J+1)^2}{2I}$，④ $E_J = \dfrac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$

30. 座標 q に対する運動量を p とするとき，p に対応する演算子 $\hat{p}$？　① $\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial q$，② $\hat{p} = -ih\partial/\partial q$，③ $\hat{p} = -\hbar\partial/\partial q$，④ $\hat{p} = -\hbar^2\partial^2/\partial q^2$，⑤ $\hat{p} = -\hbar^2\partial^2/\partial q^2$

31. 角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{J}}$ の2乗 $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ の量子数が J であるとき，その成分 $\hat{J}_z$ に対する量子数 M の値は何とおり可能か？　① J，② $J+1$，③ $2J$，④ $2J+1$

32. 1次元の波動関数 $\Psi(x)$ の規格化条件？　① $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x)|dx = 1$，② $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x)|^2 dx = 1$，③ $\left|\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(x)\,dx\right| = 1$，④ $\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(|x|)\,dx = 1$

33. $\hat{l}_z$ の固有値？　① m,　② mh,　③ $m\hbar$

34. $\hat{l}^2$ の固有値？　① $l(l+1)$,　② $l(l+1)\hbar$,　③ $l(l+1)\hbar^2$

［☆☆］

35. 超高密度の集積回路素子を作るため，10^{-8} Pa（約 10^{-13} atm）の超高真空中で，ヒ化ガリウム（GaAs）の結晶板を真空装置の外から赤外線を用いて加熱した．結晶板からの熱放射の極大波長 λ_{max} は，結晶板の温度が 211°C のとき，6.0 μm であった．さらに加熱して λ_{max} が 4.0 μm になるとき，結晶板の温度はいくらか．

36. Planck の放射公式は，ν の小さいところでは Rayleigh-Jeans の放射公式と一致し，ν の大きいところでは Wien の放射公式と一致することを示せ．

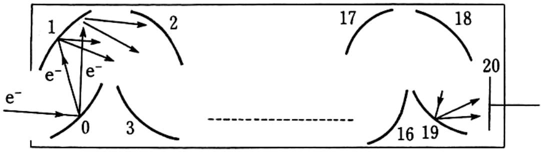
37. 振動子のエネルギー $\varepsilon(\varepsilon \geqq 0)$ が $h\nu$ の整数倍に限られると考えて式（1.3）を計算し，式（1.2）から Planck の放射公式を導け．

38. ヘリウム放電管から放射される 584.3 Å の真空紫外線を下の表のある金属に照射したとき，放出された光電子の運動エネルギーの最大値は 16.3 eV であった．この金属は？

金属	①ナトリウム	②マグネシウム	③金	④白金
仕事関数/eV	2.28	3.62	4.90	5.32

39. 金属セシウムの表面に超高真空中で波長 300 nm の紫外線を当てたときに放出された光電子の速度の最大値は 874 km s^{-1} であった．金属セシウムの仕事関数はいくらか．また，100 nm の真空紫外線によって放出される光電子の運動エネルギーの最大値はいくらか．

40. 20〜30 eV 以上のエネルギーの電子を金属や半導体に衝突させたとき，入射電子（1 次電子）が散乱されるほかに，その表面から別の電子（**2 次電子**）が放出される．1 次電子に対する 2 次電子の放射効率は，金属よりも半導体の方が良く，1 次電子エネルギーが数百 eV で極大を示し，MgO や Cs_2O では 10 倍以上にも達する．この効果を利用して，1 個の入射電子を多数の電子の流れに増幅する機能をもつ素子を**電子増倍管**という．図の電子増倍管には **2 次電子放射効率**の良い半導体表面をもつ電極 0〜19 と電子を捕獲する電極 20 がある．0〜20 の各電極に 5000 V 程度の高電圧を分割してかけ，各電極間で次の 2 次電子放射のために電子が十分に加速されるようにする．電子は平均して 100 eV 以上のエネルギーで管内を走り，最終的にきわめて多数の電子がほぼいっせいに最後の電極 20 に到達する．これは電流または電圧の鋭い電気的パルス信号として，計数回路によって検出される．このようにして，入射電子は 1 個ずつ電気信号として計測される．



0：陰極，1〜19：ダイノード，20：陽極．

電子増倍管

（i） 各電極の有効増幅率が 2.0 倍であるとき，全体の増幅率はおよそ何倍か．

（ii） 電極 0 から 20 までの走行距離が 10 cm であるとき，電子が電極 0 に入射してから電極 20 に到達するまでに，どの位の時間がかかるか．電子のエネルギーは平均して 100 eV であるとして計算せよ．

（iii） 光子を計数するためには電子増倍管にどのような工夫を加えればよいか．

41. 水素原子の Balmer 系列（$m=2, n=3, 4, 5, \cdots$）の系列端（$n\to\infty$）の波長 λ_∞ は 364.7 nm である．Rydberg の公式を用いて Rydberg 定数 R の値を求めよ．

42. 水素原子の Lyman 系列（$m=1, n=2, 3, 4, \cdots$）の最長波長遷移（Lyman α 線）の波長？ ① 12.16 nm，② 121.6 nm，③ 1216 nm

43. 大気 1 cm^3 中には約 (i) ？ 個の分子が含まれるため，真空装置内の大気を排気して 10^{-13} atm の超高真空にしても，1 cm^3 中には約 (ii) ？ 個の分子が残留する．残留ガスの分子が金属や半導体の表面に付着すると，清浄な表面を乱し，物性が変ってしまう．表面の原子配列の規則性を調べるには，低速の電子線の (iii) ？ 効果を利用する LEED 法が役に立ち，電子デバイス等の製造や触媒作用の基礎研究などに用いられている． ① 10^2，② 10^6，③ 10^{11}，④ 10^{15}，⑤ 10^{19}，⑥ 10^{24}，⑦ 光電，⑧ 回折，⑨ Compton

44. Compton 効果で電子に散乱された X 線を入射方向と垂直な方向から観測するとき，もとの波長からのずれ $\Delta\lambda$？ ① mch，② mh/c，③ h/mc，④ 2.4 pm，⑤ 24 pm，⑥ 240 pm

45. Z V の電位差で加速された電子の **de Broglie 波長** λ（単位 nm）？ ① $\lambda=\sqrt{1.5Z}$，② $\lambda=\sqrt{1.5/Z}$，③ $\lambda=\sqrt{Z/1.5}$

46. 0.01 eV の運動エネルギーをもつ中性子の de Broglie 波長？ ① 2.9 pm，② 29 pm，③ 290 pm

47. $\nabla^2 r$ を計算せよ．ただし，$\nabla^2=\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$，$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$．

48. 1 次元の波動関数 $\Psi(x)=A\exp(-ax^2)$ を規格化せよ．ただし，$a>0$．

49. 1 次元の箱（$0<x<a$）の中の粒子の波動関数 $\Psi_n(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi x}{a}$ について次の（i）（ii）を示せ．

（i） Ψ_n は $n-1$ 個の節と n 個の腹をもつ．

（ii）$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n{}^*\Psi_m dx=\delta_{nm}$（$n\neq m$ のとき $\delta_{nm}=0$, $n=m$ のとき $\delta_{nm}=1$）

50. 波動方程式 $\hat{H}\Psi=E\Psi$ のエネルギー固有値 E は，これに対応する固有関数 Ψ による $\hat{H}$ の期待値 $\int\Psi^*\hat{H}\Psi dq\Big/\int\Psi^*\Psi dq$ に等しいことを示せ．

51. Hamilton 演算子 $\hat{H}$ に含まれる位置エネルギーの最小値を U_0 とすると，エネルギー固有値 E は U_0 より小さくならないことを，1 次元 1 粒子系について示せ．

52. ^{12}C と ^{16}O からなる一酸化炭素 $^{12}C^{16}O$ の分子振動の波数を cm^{-1} の単位で求めよ．ただし，力の定数 $k=1902.6\ N\ m^{-1}$, $^{12}C=12\ u$, $^{16}O=15.9949\ u$（$u=1.660540\times10^{-27}\ kg$ は**原子質量単位**）として計算せよ．

53. 分子振動の力の定数は種々の同位体について一定とみなせることが多い．$^1H_2$ 分子の分子振動の波数 $4400\ cm^{-1}$ を用い，重水素分子 $^2H_2$ の分子振動の波数を推定せよ．ただし，$^1H=1.0078\ u$, $^2H=2.0141\ u$ を用いて計算せよ．

54. $\Psi(x)=a\exp\left\{-i\left(\dfrac{2\pi}{\lambda}x+2\pi\nu t\right)\right\}$ は演算子 $\hat{p}=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ の固有関数であることを示し，その固有値を求めよ．

55. 表 1.3 の球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ が次式を満たすことを確かめよ．

$$\iint Y_{l,m}{}^*(\theta,\varphi)\,Y_{l',m'}(\theta,\varphi)\sin\theta\,d\theta d\varphi=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

［☆☆☆］

56. 可視部に見出される水素原子のスペクトル線の波長（$\lambda_1=656.47\ nm$, $\lambda_2=486.27\ nm$, $\lambda_3=434.17\ nm$, $\lambda_4=410.29\ nm$）を用いて，一般式 $\lambda_n=f(n)$ を求めよ．ただし，λ_n は単調に減少して $\lim_{n\to\infty}\lambda_n=\lambda_\infty$ となるものと仮定し，さらに，$(\lambda_n-\lambda_\infty)/\lambda_\infty=(an^2+bn+c)^{-1}$ とおいて，a, b, c および λ_∞ を決定せよ．

57. 静止した正電荷（$Z|e|$）の周囲を円運動する電子に Bohr の量子論を適用し，エネルギー準位 E_n と軌道半径 r_n を求めよ．He^+ の電子軌道の最小半径は，水素原子の場合と比べて何倍になるか．

58. 電子を 1 個しかもたないある陽イオンのスペクトル中に 4 本の線（$\lambda_1=468.7215\ nm$, $\lambda_2=320.4151\ nm$, $\lambda_3=273.4209\ nm$, $\lambda_4=251.2054\ nm$）が観測された．これらの線が，Rydberg の公式において m が一定で n の値（$n>m>0$）が 1 ずつ異なるスペクトル線に対応すると仮定し，定数 R の値，および，各線に対応する整数の組（m, n）を決定せよ．

59. 2 次元空間（x, y）を運動する質量 m の粒子の位置エネルギーが変数分離型 $U(x,y)=U_x(x)+U_y(y)$ で表わされるとき，その Schrödinger 方程式は $\Psi(x,y)=X(x)Y(y)$ と置くことにより，以下の変数分離された方程式に帰着することを示せ．

$$\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E_x-U_x)X=0,\qquad \frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E_y-U_y)Y=0$$

ただし，$E_x+E_y=E$ が Ψ に対応するエネルギー固有値を与える．次にこの結果を参照し，以下の問（i）〜(iii) に答えよ．

（i）　2次元空間のうち $0<x<a, 0<y<b$ の領域において $U(x, y)=0$，これ以外では $U(x, y)=+\infty$ となるとして，Schrödinger 方程式を解け．

（ii）　長さ a, b, c の3辺をもつ直方体の箱の中に閉じ込められた質量 m の粒子について Schrödinger 方程式を解け．

(iii)　一辺 a の立方体の箱の中に封入された質量 m の粒子のエネルギー準位を，低い方から順に5番目まで求め，それぞれの縮重度を調べよ．

60.　位置エネルギー $U(x, y)=\frac{1}{2}k_1x^2+\frac{1}{2}k_2y^2$，質量 m の2次元調和振動子について，固有振動数 ν_1, ν_2，基底状態のエネルギー固有値および波動関数を求めよ．

61.　2個の調和振動子の間に相互作用が導入され，位置エネルギーが次のように表わされた．

$$U(x, y) = \frac{1}{2}k_1x^2+\frac{1}{2}k_2y^2+k_{12}xy$$

各振動子の質量はともに m であるとし，$k_1=k_2=2m, k_{12}=m$ の場合について固有振動数 ν_1 および ν_2 を求め，相互作用がない場合（$k_{12}=0$）と比較せよ．

62.　（i）　$\hat{F}=\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ が Hermite 演算子であることを示せ．

（ii）　$\hat{F}=\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ が線型演算子であることを示せ．

(iii)　$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+U(x)$ が Hermite 演算子でかつ線型演算子であることを示せ．ただし，$U^*=U$ とする．

63.　線型演算子 $\hat{F}$ の特定の固有値 f に属す固有関数が複数あるとき，それらの任意の線型結合も同じ固有値 f に属す固有関数であることを示せ．

64.　物理量の演算子の固有値は実数であることを示せ．

65.　物理量の演算子 $\hat{F}$ について，$\hat{F}\phi_A=f_A\phi_A, \hat{F}\phi_B=f_B\phi_B, f_A\neq f_B$ ならば，ϕ_A と ϕ_B は直交する（$\int\phi_A{}^*\phi_B dq=0$ となる）ことを示せ．

66.　物理量の演算子 $\hat{F}_A$ と $\hat{F}_B$ が交換可能（$\hat{F}_A\hat{F}_B=\hat{F}_B\hat{F}_A$）ならば，これらの物理量の測定値は同時に確定値をとり得ることを示せ．

67.　物理量の期待値，式 (1.103) は測定値の平均値，式 (1.102) に等しいことを示せ．

68.　物理量の演算子 $\hat{F}$ の期待値の時間変化について，次の公式を証明せよ．

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H}\rangle+\langle\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\rangle$$

69.　球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ は次のように θ と φ が分離された形に書ける．

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \qquad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

ここで，$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ は **Legendre の陪多項式**である．

（i） $P_l^{|m|}$ および **Legendre 多項式** $P_l(x)$ に関する以下の式を用いて，球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ の具体形を求めよ．

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \sin^{|m|}\theta \frac{d^{|m|}P_l(\cos\theta)}{(d\cos\theta)^{|m|}} \qquad (|m| = 0, 1, 2, \cdots)$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l \qquad (l = 0, 1, 2, \cdots)$$

（ii） $|m| \leqq l$ となる理由を述べよ．

70. 軌道角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{l}} = (\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z)$ の各成分を極座標（r, θ, φ）で表わせ．

71. 軌道角運動演算子について交換関係を調べよ．

72. $\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \dfrac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$，$\hat{H}\Psi = E\Psi$ に関連する以下の問に答えよ．

（i） $\hat{H}$ と $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ および $\hat{H}$ と $\hat{l}_z$ はそれぞれ可換（交換可能）であることを示せ．

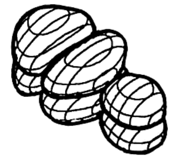
（ii） $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の期待値は時間によらず一定であることを示せ．

73. $\hat{l}_+ = \hat{l}_x + i\hat{l}_y$, $\hat{l}_- = \hat{l}_x - i\hat{l}_y$ について，次式が成り立つことを示せ．

$$\hat{l}_\pm Y_{l,m} = \hbar[l(l+1) - m(m\pm 1)]^{\frac{1}{2}} Y_{l,m\pm 1}$$

74. 角運動量の合成則，式（1.119）を導け．

2
原　　　子



2.1　水素様原子

水素様原子の Schrödinger 方程式

原子番号 Z の原子核（質量 M）と 1 個の電子（質量 m）からなる系を**水素様原子**という．水素原子はその特別な場合（$Z=1, M=$陽子の質量）に相当する．核の位置に対する電子の相対位置座標を用いると，水素様原子の Schrödinger 方程式は次のように表わされる．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U\right]\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

ここで，位置エネルギー U は相対距離 r のみの関数で，$U=-Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ と表わされる．換算質量 μ は，$\mu=(M^{-1}+m^{-1})^{-1}$ で与えられる[a]．∇^2 は式（1.31）または式（1.61）で表わされる微分演算子である．極座標 (r, θ, φ) による式（1.61）を用いると，式（2.1）は次の形に書ける．

$$-(\hbar^2/2\mu r^2)\{\hat{A}(r)+\hat{B}(\theta, \varphi)\}\Psi = (E-U)\Psi \tag{2.2}$$

ここで $\hat{A}(r), \hat{B}(\theta, \varphi)$ は式（1.62）で導入された演算子である．

変数の分離と水素様原子の解

$\hat{B}(\theta, \varphi)$ の固有関数 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ に比例する次の関数 $\Psi(r, \theta, \varphi)$

---

a）核の質量 M は電子の質量 m と比べて非常に大きいため，M^{-1} は m^{-1} と比べ無視できることが多い．その場合には μ の代りに電子の質量 m を用いてよい．

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\,Y_{l,m}(\theta, \varphi) \qquad (2.3)$$

を試しに式 (2.2) に代入し，$\hat{B}Y_{l,m} = -l(l+1)\,Y_{l,m}$ の関係式 (1.65) を用いると，次式が得られる．

$$[-(\hbar^2/2\mu r^2)\{\hat{A}(r) - l(l+1)\}R(r) + (U-E)R(r)]\,Y_{l,m}(\theta, \varphi) = 0 \quad (2.4)$$

そこで，[　]=0 を満たすように $R(r)$ を定めると，式 (2.3) の Ψ は Schrödinger 方程式の解となる．これは，水素原子の波動関数 Ψ が**動径部分** $R(r)$ と**角度部分** $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ の積で表わされることを示している．角度部分の関数 $Y_{l,m}$ は剛体回転子のところで現われた球面調和関数であり，l および m は次の条件に従う整数値に限られる．

$$l = 0, 1, 2, \cdots \qquad (2.5)$$

$$m = -l, -l+1, \cdots, 0, \cdots, l-1, l \qquad (2.6)$$

l と m は原子の状態を区別する量子数であり，l は**方位量子数**，m は**磁気量子数**とよばれる．

動径部分の関数 $R(r)$ を定める方程式は次式で与えられる．

$$[-(\hbar^2/2\mu r^2)\{\hat{A}(r) - l(l+1)\} + U]R(r) = ER(r) \qquad (2.7)$$

この微分方程式が一価有限連続な解 $R(r)$ をもつためには，以下の式

$$E = -\mu Z^2 e^4/(8\epsilon_0{}^2 h^2 n^2) \qquad (2.8)$$

$$n = l+1, l+2, l+3, \cdots \qquad (2.9)$$

が満たされなければならない．数学的取扱いの詳細は省略するが，解 $R(r)$ は，r の代りに次の変数 ρ を用いて，以下の式により求められる[4~7,20]．

$$\rho = 2Zr/(na_0) \qquad (2.10)$$

$$a_0 = \epsilon_0 h^2/(\pi\mu e^2) \qquad (2.11)$$

$$R_{n,l}(\rho) = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}{}^{2l+1}(\rho) \qquad (2.12)$$

$$L_\alpha{}^\beta(\rho) = \frac{d^\beta}{d\rho^\beta}L_\alpha(\rho) \qquad (\beta = 0, 1, 2, \cdots) \qquad (\beta \leqq \alpha) \qquad (2.13)$$

$$L_\alpha(\rho) = e^\rho \frac{d^\alpha}{d\rho^\alpha}(\rho^\alpha e^{-\rho}) \qquad (\alpha = 0, 1, 2, \cdots) \qquad (2.14)$$

L_α を **Laguerre の多項式**，$L_\alpha{}^\beta$ を **Laguerre の陪多項式**という．a_0 は，$\mu = m$ とおくと，Bohr 半径 a_B に等しい．$\mu = m$，$Z = 1$ とおくと，式 (2.8) は Bohr が導いた水素原子のエネルギー準位の公式 (1.21) と一致する．式 (2.

5) (2.9) より自然数 1, 2, 3, …に限定される整数 n は，エネルギー準位を定める量子数であり，**主量子数**とよばれる．式 (2.12) の $R_{n,l}$ を用いると，主量子数が n のエネルギー準位 E_n に対応する波動関数は次式で表わされる．

$$\Psi_{nlm}(r,\,\theta,\,\varphi) = R_{n,l}(r)\,Y_{l,m}(\theta,\,\varphi) \tag{2.15}$$

同じ n の値に対し，方位量子数 l は式 (2.5) より次の範囲の n 通りの値が可能である．

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \tag{2.16}$$

また，各 l に対して，磁気量子数 m の値は式 (2.6) より $2l+1$ 通りあるため，(l, m) の組合せの数は全部で n^2 通りになる．

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\times\frac{(n-1)\,n}{2}+n = n^2$$

すなわち，水素様原子のエネルギー準位 E_n の縮重度は n^2 であり，$n=1$ の基底状態を除くすべての励起状態 ($n\geqq 2$) について，同じエネルギー E_n をもつ固有状態を表わす波動関数として n^2 個の相異なるものが存在する．

極座標を用いると，規格化条件は $r\,(0\sim\infty)$, $\theta\,(0\sim\pi)$, $\varphi\,(0\sim 2\pi)$ に関する次のような積分になる．

$$\int\!\!\int\!\!\int|\Psi(r,\theta,\varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = 1 \tag{2.17}$$

式 (2.12) の $R(r)$ と表 1.3 の $Y(\theta,\,\varphi)$ を式 (2.15) に代入して得られる波動関数はこの規格化条件を満たしている．

波動関数の角度部分

波動関数の角度部分として球面調和関数をそのまま用いると，その多くは複素関数であるため，計算や解析上の取扱いがやっかいになる．この難点は，式 (1.65) の解として $Y_{l,m}$，$Y_{l,-m}$ と同等で実数値をもつ次の関数，$Y_{l,m}{}^{+}$ と $Y_{l,m}{}^{-}$ を用いると，容易に取り除かれる．

$$Y_{l,m}{}^{+} = (Y_{l,m}+Y_{l,-m})/\sqrt{2},\quad Y_{l,m}{}^{-} = (Y_{l,m}-Y_{l,-m})/\sqrt{2}i \tag{2.18}$$

表 2.1 および表 2.2 に角度部分の慣用表現を示す．$l=0, 1, 2, 3$ に対して，s, p, d, f という文字が割当てられ，さらにデカルト座標に対する依存性に基づいて，p_x, d_{xy}, f_{xyz} 等の慣用名が与えられている．s 関数は 1 種類だけであるが，p 関数は 3 種類，d 関数は 5 種類，f 関数は 7 種類ある．

波動関数の角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ は電子の存在確率の角度依存性を決める．波動関数の角度依存性を表示するために，各方向に対する$|Y|$の値をその方向のベクトルの長さにとり，ベクトルの先端が描く図形として表現すると，

表 2.1　角度部分の s, p, d 関数

	l	m	定義式	具体形
s	0	0	$Y_{0,0}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
p_x	1	±1	$Y_{1,1}^+$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{x}{r}$
p_y	1	±1	$Y_{1,1}^-$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{y}{r}$
p_z	1	0	$Y_{1,0}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\frac{z}{r}$
d_{xy}	2	±2	$Y_{2,2}^-$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{xy}{r^2}$
d_{yz}	2	±1	$Y_{2,1}^-$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{yz}{r^2}$
d_{zx}	2	±1	$Y_{2,1}^+$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{zx}{r^2}$
$d_{x^2-y^2}$	2	±2	$Y_{2,2}^+$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{1}{r^2}(x^2-y^2)$
d_{z^2}	2	0	$Y_{2,0}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\frac{1}{r^2}(3z^2-r^2)$

表 2.2　角度部分の f 関数

$$f_{z(x^2-y^2)} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}}\frac{z}{r^3}(x^2-y^2)$$

$$f_{xyz} = \sqrt{\frac{105}{4\pi}}\frac{1}{r^3}xyz$$

$$f_{y(3x^2-y^2)} = \sqrt{\frac{35}{32\pi}}\frac{y}{r^3}(3x^2-y^2)$$

$$f_{x(3y^2-x^2)} = \sqrt{\frac{35}{32\pi}}\frac{x}{r^3}(3y^2-x^2)$$

$$f_{z(5z^2-3r^2)} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}}\frac{z}{r^3}(5z^2-3r^2)$$

$$f_{x(5z^2-r^2)} = \sqrt{\frac{21}{32\pi}}\frac{x}{r^3}(5z^2-r^2)$$

$$f_{y(5z^2-r^2)} = \sqrt{\frac{21}{32\pi}}\frac{y}{r^3}(5z^2-r^2)$$

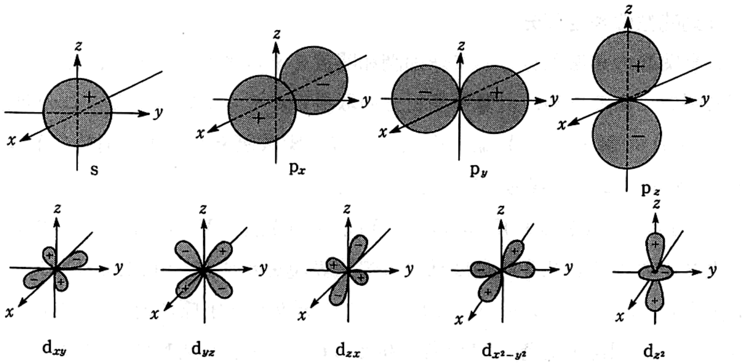


図 2.1　s, p, d オービタルの角度依存性（極座標図）

図2.1のように閉じた曲面の形（**極座標図**）になる．図中の＋－は $Y(\theta, \varphi)$ の符号を示す．

波動関数の動径部分

水素様原子の波動関数の動径部分 $R_{n,l}(r)$ の具体形を表2.3に，r 依存性を図2.2に示す．動径部分にも $l=0, 1, 2, 3$ に対し，s, p, d, f の記号が与えられ，さらに n の値を添えて1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d 等の分類記号が用いられる．

水素様原子のオービタル

水素様原子の波動関数 Ψ は，Bohr 流にいえば軌道（orbit）上を運動する電子の量子状態を定めるものであるため，**軌道関数**または**オービタル**（orbital）とよばれる．オービタル Ψ はもちろん確率解釈に従い，$|\Psi|^2$ は電子の存在確率に比例する．Bohr の理論では，電子は一定の円周上を運動すると考えられたが，Schrödinger 方程式から得られる Ψ によると，電子は空間的な広がりをもって分布する．オービタルの特徴を知るためには，平面上での Ψ の値を等高線を用いて示すとよい（図2.3）．1s, 2s, 3s などの **s 軌道**は球対称な分布をもつため，Ψ および $|\Psi|^2$ の等高線図は同心円状になる．

表2.3 水素様原子（原子番号 Z）の波動関数の動径部分 $R_{n,l}$

軌道名	$R_{n,l}$　　$\rho = \dfrac{2Zr}{na_0}$
1s	$R_{1,0} = 2\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	$R_{2,0} = \dfrac{1}{2\sqrt{2}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
2p	$R_{2,1} = \dfrac{1}{2\sqrt{6}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	$R_{3,0} = \dfrac{1}{9\sqrt{3}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2) e^{-\rho/2}$
3p	$R_{3,1} = \dfrac{1}{9\sqrt{6}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4\rho-\rho^2) e^{-\rho/2}$
3d	$R_{3,2} = \dfrac{1}{9\sqrt{30}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

表 2.4　水素様原子のオービタル（軌道関数）

オービタルの名称	動径部分 $R_{n,l}$	角度部分
1s	$R_{1,0}$	s
2s	$R_{2,0}$	s
$2p_x$	$R_{2,1}$	p_x
$2p_y$	$R_{2,1}$	p_y
$2p_z$	$R_{2,1}$	p_z
3s	$R_{3,0}$	s
$3p_x$	$R_{3,1}$	p_x
$3p_y$	$R_{3,1}$	p_y
$3p_z$	$R_{3,1}$	p_z
$3d_{xy}$	$R_{3,2}$	d_{xy}
$3d_{yz}$	$R_{3,2}$	d_{yz}
$3d_{zx}$	$R_{3,2}$	d_{zx}
$3d_{x^2-y^2}$	$R_{3,2}$	$d_{x^2-y^2}$
$3d_{z^2}$	$R_{3,2}$	d_{z^2}

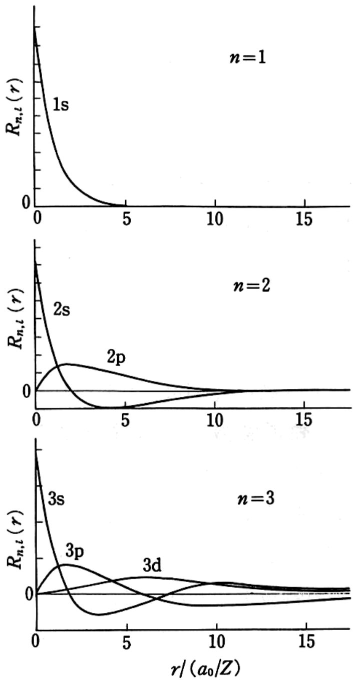


図 2.2　水素様原子の波動関数の動径部分 $R_{n,l}(r)$

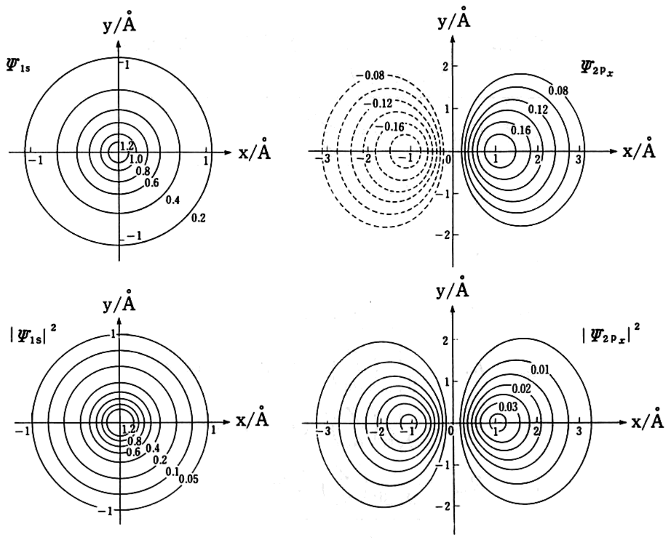


図 2.3　Ψ および $|\Psi|^2$ の等高線図（破線は値が負であることを示す）

$2p_x, 2p_y, 2p_z$ などの **p 軌道**は，それぞれ，座標軸を中心とする軸対称な分布をもち，分布の極大は各座標軸の正負の対称な位置に現われる．対称軸に垂直で原点（核の位置）を通る面上では，どの点においても p 軌道の関数値は 0 になる．このように $\Psi=0$ となる面は，**節面**とよばれる．$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$ a) などの **d 軌道**はさらに複雑な分布をもつ．各オービタルの 3 次元的な分布を見るためには，同じ関数値をもつ点から成る等高面を用いるとよい（図 2.4）．

動径分布と殻構造

半径 r と $r+dr$ の 2 つの球面の間に電子を見出す確率を $D(r)dr$ と表わし，$D(r)$ を**動径分布**とよぶ．$D(r)$ は式 (2.17) の積分を θ と φ について

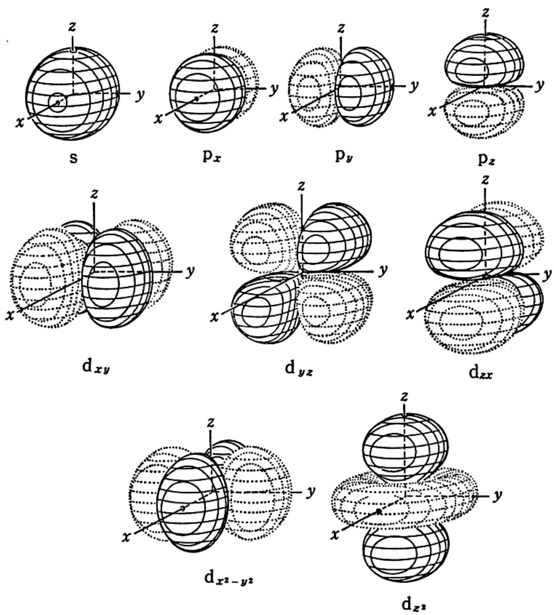


図 2.4 オービタルの等高面
（川村尚・藤本博，量子有機化学，p. 8，図 1.3（1983），丸善）

a) d_{z^2} はより詳しくは，$d_{3z^2-r^2}$ と書くべきものである．

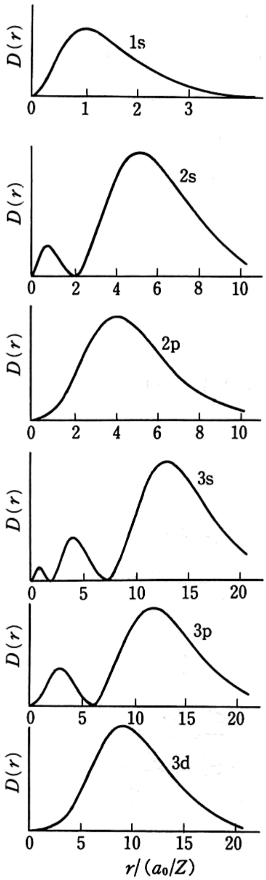


図 2.5　動径分布関数 $D(r) = r^2 R_{n,l}^2$

のみ実行したものに等しい[a]．

$$D(r) = \int\int |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\varphi \tag{2.19}$$

図 2.5 に示すように，1s 軌道の動径分布は $r = a_0/Z$（$Z=1$ の場合 Bohr 半径[b]に相当）において最大値を示す．電子の動径分布は主量子数 n の値が増すほど核から遠く離れた位置に最大を示すようになる．この傾向は水素様原子のみならず，一般の原子についても同様である．そのため，原子中の電子は n の値によって層状の**電子殻**に分かれて分布すると考えることができる．電子殻には，$n=1$ に対して **K 殻**，以下 $n=2, 3, 4, 5, 6$ に対して，それぞれ，**L 殻**，**M 殻**，**N 殻**，**O 殻**，**P 殻**の名が与えられている．

2.2　多電子原子

多電子原子の波動方程式

定常状態の波動方程式は一般に $\hat{H}\Psi = E\Psi$ であるが，$\hat{H}$ および Ψ に含まれる変数の数は粒子数に応じて変化する．原子番号 Z，電子数 N($N \geqq 2$) の一般の原子の Hamilton 演算子 $\hat{H}$ は次式で表わされる[c]．

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{j=1}^{N} \nabla_j^2 + U \tag{2.20}$$

a)　$\Psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$ を代入して，この積分を実行すると，$D(r) = r^2 R^2(r)$ となる．

b)　本書では，Bohr 半径を $a_B = \epsilon_0 h^2/(\pi m e^2)$ で表わし，$a_0 = \epsilon_0 h^2/(\pi \mu e^2)$ と区別する．$\mu = m$ の近似を用いると，$a_0 = a_B$ となる．

ここで $\nabla_j{}^2$ は j 番目の電子座標 $\boldsymbol{r}_j=(x_j, y_j, z_j)$ に関する微分演算子である．

$$\nabla_j{}^2 = \partial^2/\partial x_j{}^2+\partial^2/\partial y_j{}^2+\partial^2/\partial z_j{}^2 \tag{2.21}$$

位置エネルギー U は次式で与えられる．

$$U = \sum_{j=1}^{N}\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j}+\sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{2.22}$$

r_j は j 番目の電子と核の距離，r_{ij} は i 番目と j 番目の電子間距離であり，第1項は核と電子の相互作用を，第2項は**電子間相互作用**をそれぞれ表わす．和の $\sum_{i>j}$ は i と j の両方についてとるが，i と j を交換しても同一の電子対に対応するので，重複を避けるため，$i>j$ の条件が付されている．

独立電子模型

多電子原子の Hamilton 演算子 $\hat{H}$ は水素様原子のそれとよく似た部分を含んでいる．相違点を明らかにするために式 (2.22) を用いて式 (2.20) を書き直すと，

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j{}^2-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j}\right)+\sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \tag{2.23}$$

ここで第1項の（　）内を $\hat{h}_j$ と表わすと，これは j 番目の電子座標にのみ作用する**一電子演算子**である．$\hat{h}_j$ は変数に添字が付くほかは水素様原子の $\hat{H}$（$\mu=m$ の場合）と同じであり，その固有方程式および解は次のようになる．

$$\hat{h}_j\phi_{nlm} = \epsilon_n\phi_{nlm} \tag{2.24}$$

$$\epsilon_n = -mZ^2e^4/(8\epsilon_0{}^2h^2n^2) \tag{2.25}$$

$$\phi_{nlm}(r_j, \theta_j, \varphi_j) = R_{n,l}(r_j)\,Y_{l,m}(\theta_j, \varphi_j) \tag{2.26}$$

式 (2.23) から第2項を省いたものを $\hat{H}_0=\sum_j \hat{h}_j$ とすると，この $\hat{H}_0$ の固有方

---

c) 式 (2.20) は次のようにして求められる．重心の運動を分離するために重心の座標を $\boldsymbol{R}$，その速度を $\boldsymbol{V}$ とし，各電子の核に対する相対座標および速度を $\boldsymbol{r}_j$, $\boldsymbol{v}_j$ とすると，古典力学エネルギー E は次のようになる．

$$E = \frac{1}{2}(M+Nm)\,\boldsymbol{V}^2+\frac{1}{2}\,\mu\sum_{j=1}^{N}\boldsymbol{v}_j{}^2+\frac{\mu^2}{M}\sum_{i>j}\boldsymbol{v}_i\boldsymbol{v}_j+U$$

ここで M と m はそれぞれ核および電子の質量であり，μ は換算質量である．第1項は重心座標系を用いれば消える．第3項は，第2項と比べて，μ/M 倍の微小量であるため省略できる（$\mu/M=(M^{-1}+m^{-1})^{-1}M^{-1}=m/(M+m)<(1800)^{-1}$）．$\mu/m=1-\mu/M$ となることに注意すると，この近似は $\mu=m$ と置くことに相当するから，第2項において，$\mu\boldsymbol{v}_j{}^2=(m\boldsymbol{v}_j)^2/m$ として構わない．各電子の運動量 $m\boldsymbol{v}_j$ を対応する演算子 $-i\hbar\nabla_j=(-i\hbar\partial/\partial x_j, -i\hbar\partial/\partial y_j, -i\hbar\partial/\partial z_j)$ で置換えると，容易に式 (2.20) が導かれる．

程式 $\hat{H}_0\Phi=E\Phi$ は，式 (2.24～26) を用いて容易に解かれる．$\phi_{nlm}(r_j, \theta_j, \varphi_j)$ を $\phi_{n_j}(\boldsymbol{r}_j)$ と略記し，これを用いて次のように波動関数 Φ を組み立てる．

$$\Phi_{n_1\cdots n_N}(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_N) = \phi_{n_1}(\boldsymbol{r}_1)\phi_{n_2}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\phi_{n_N}(\boldsymbol{r}_N) \tag{2.27}$$

これを $\hat{H}_0$ の波動方程式に代入すると，次式が容易に示される．

$$\hat{H}_0\Phi_{n_1\cdots n_N} = E_{n_1\cdots n_N}\Phi_{n_1\cdots n_N} \tag{2.28}$$

ここでエネルギー固有値 $E_{n_1\cdots n_N}$ は次のようになる．

$$E_{n_1\cdots n_N} = \epsilon_{n_1}+\epsilon_{n_2}+\cdots+\epsilon_{n_N} \tag{2.29}$$

したがって，式 (2.23) の $\hat{H}$ から電子間相互作用を含む第 2 項が省かれるならば，（i）多電子系の波動関数は，一電子系の波動関数の単純な積[a]の形になり，（ii）エネルギーは各電子のエネルギー準位の単純な和で与えられる．この結論は，多電子系の Hamilton 演算子が一電子系の Hamilton 演算子の和の形に表わされるときには常に成り立つ．これは，各電子の運動が独立であるとみなすことに相当するため，**独立電子模型**とよばれる．この場合，全電子をそれぞれ特定の位置に見出す確率は，各電子の存在確率の単純な積に等しい．

実際の多電子原子では電子間相互作用を無視することは許されない．しかし，各電子に対して平等に作用する**平均ポテンシャル** $\hat{u}(\boldsymbol{r}_j)$ を適当に見積り，次式

$$\sum_{i>j} e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{ij}) - \sum_j \hat{u}(\boldsymbol{r}_j) = \Delta$$

ができるだけ小さくなるようにする．その上でこの Δ を無視すると，

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{N}\{-(\hbar^2/2m)\nabla_j{}^2 - Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r_j) + \hat{u}(\boldsymbol{r}_j)\} \tag{2.30}$$

となるから，この { } 内を新たに $\hat{h}_j$ と置き直し，$\hat{h}_j\phi=\epsilon\phi$ を解いて得られる $\{\phi_i\}\{\epsilon_i\}$ より，$\hat{H}\Psi=E\Psi$ の近似解として，$\Psi=\phi_1\phi_2\cdots\phi_N$, $E=\epsilon_1+\epsilon_2+\cdots+\epsilon_N$ が与えられる．

多電子原子のオービタル

詳細は 3 章にゆずるが，多電子原子中の個々の電子に対し，独立電子模型

a) 式 (2.27) のように一電子の関数の単純積で表わされた波動関数を **Hartree 積**といい，Hartree 積の波動関数を用いる近似を，**Hartree 近似**という．

よりもさらに合理的な方法でオービタルを決めることが可能であり，これを用いて全電子の波動関数が組み立てられる．多電子原子のオービタルは，水素様原子の場合と同様に次式のように表わされ，3種の量子数 nlm および 1s, $2p_x$, $3d_{xy}$ などの慣用のよび名もまったく同様に適用される．

$$\phi_{nlm} = R'_{n,l}(r)\,Y_{l,m}(\theta, \varphi) \qquad (2.31)$$

異なるのは動径部分の関数 $R'_{n,l}(r)$ が水素様原子の $R_{n,l}(r)$ と等しくならない点だけである．多電子原子のオービタルは，図2.1〜2.5に示した水素様原子のオービタルとよく似ている．同じよび名のオービタルは，原子の種類が違っても，定性的には水素様原子の場合とよく似た図形的特徴をもつ．

2.3 電子スピンと排他原理

電子のスピン

Stern と Gerlach (1921年) は，水素，銀，アルカリ金属などの原子を細孔から真空中に噴射させてビーム状の原子線にし，強力な磁石の極の間の不均一磁場を通すと，ビームが2つの部分に分かれることを見出した．この現象を示す原子はたがいによく似た輝線スペクトルを示すため，磁石に感ずる特別な性質は光の吸収放出に関係する電子に起因することが示唆された．Goudsmit と Uhlenbeck (1925年) はこの考えを押し進め，原子の輝線スペクトルに見られる二重線（たとえばナトリウムの **D線**, 589.592 nm, 588.995 nm）の原因は，電子の自転運動に伴う磁気モーメントによると考えた．すなわち電荷の自転運動には角運動量が伴うので，電子には固有の角運動量が付随することになる．これを電子の**スピン**という．

電子のスピン角運動量も一般の角運動量と同様の固有方程式に従う．スピン角運動量演算子を $\hat{\boldsymbol{s}}$，その z 成分の演算子を $\hat{s}_z$ とすると，$\hat{\boldsymbol{s}}^2$ と $\hat{s}_z$ の両方に共通な固有関数 Γ が存在する．

$$\hat{\boldsymbol{s}}^2\Gamma = s(s+1)\hbar^2\Gamma \qquad (2.32)$$

$$\hat{s}_z\Gamma = m_s\hbar\Gamma \qquad (2.33)$$

ここで，s は**スピン量子数**，m_s は**スピン磁気量子数**である．角運動量の一般論からは，m_s の値として，$s, s-1, \cdots, -s+1, -s$ の $2s+1$ 通りが可能であ

るが，Stern-Gerlach の実験およびアルカリ金属のスペクトルの二重線などの事実より，m_s には 2 通りの値しか許されないことが示されるので，$2s+1=2$，すなわち，$s=\frac{1}{2}, m_s=\pm\frac{1}{2}$ が帰結される．

固有関数 Γ のうち，$m_s=\frac{1}{2}$ に対応するものを α, $m_s=-\frac{1}{2}$ に対応するものを β で表わす．また，これに対応して，$m_s=\pm\frac{1}{2}$ の各状態を α スピン（上向きスピン）状態，β スピン（下向きスピン）状態という．スピン固有関数の変数は**スピン座標**とよばれ，σ で表わされる．一般に粒子を記述するための座標としては，3 次元の空間座標のほかに各粒子それぞれについてスピン座標を加えなければならない．これに伴って，波動関数 $\Psi(q, t)$ の一般座標変数 q は，各粒子のスピン座標も含まれるように拡張される．例として一電子の定常状態の波動関数を取り上げると，$\Psi(x, y, z)$ の代りに $\Psi(x, y, z, \sigma)$ を用い，規格化条件には σ についての積分も含めなければならない．

$$\iiiint|\Psi(x, y, z, \sigma)|^2 dxdydzd\sigma = 1 \qquad (2.34)$$

電子スピンの s_z が確定するときには，$m_s=\pm\frac{1}{2}$ のどちらかの状態になるので，電子の波動関数 Ψ は α または β に比例し，次のように書かれる．

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = \phi(x, y, z)\alpha(\sigma) \text{ または } \phi(x, y, z)\beta(\sigma) \qquad (2.35)$$

α および β は σ に関する積分について次の規格化条件に従う．

$$\int|\alpha(\sigma)|^2 d\sigma = 1, \quad \int|\beta(\sigma)|^2 d\sigma = 1 \qquad (2.36)$$

また α と β は異なる固有値に属す固有関数であり，次の直交条件を満たす．

$$\int\alpha^*\beta d\sigma = 0 \qquad (2.37)$$

粒子の交換と波動関数の対称性

巨視的粒子を考える限り，位置と運動量の両方を随時に測定し，粒子の運動を追跡することが可能である．これは，巨視的粒子に対する測定精度と比べて不確定性関係の式（1.106）の右辺に現われる Planck 定数が無視でき，測定操作そのものが巨視的粒子の運動に与える影響も無視できることによる．これに対して微視的粒子の場合には，Planck 定数を 0 とみなすことは許されず，位置と運動量を同時に決めることは不可能になる．その上，微視的粒子の運動は測定操作によって攪乱される．たとえば電子の運動を記述するために光を用いて測定すると，光子と電子の衝突によって電子の運動状態に変

化がもたらされる．そのため，光の影響がないときの電子の動きを追跡することはできない．このような微視的粒子については，個々の粒子の運動を追跡し，その挙動を逐一観測することは原理的に不可能である．

量子論においては，系の状態は波動関数 Ψ によって記述され，Ψ が規格化されているならば，$|\Psi|^2$ の等しい状態は同一の状態を表わし，また，同一の状態に対しては $|\Psi|^2$ は等しくなる．上で述べたように電子などの微視的粒子は個々にその挙動を追跡することはできない．したがって，同種の微視的粒子を複数含む体系において，同種粒子の座標を交換しても $|\Psi|^2$ はまったく同一の状態を表わし，その値は変化しない．2 個の微視的粒子の体系について考えてみよう．粒子の座標 (x, y, z, σ) を q と略記すると，2 粒子系の波動関数は $\Psi(q_1, q_2, t)$ と表わされる．$|\Psi(q_1,q_2,t)|^2$ は粒子 1 が q_1 に，粒子 2 が q_2 に存在する確率に対応するが，これは逆に，粒子 2 が q_1 に粒子 1 が q_2 に存在する確率と等しくなければならない．

$$|\Psi(q_1, q_2, t)|^2 = |\Psi(q_2, q_1, t)|^2 \tag{2.38}$$

これより

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \mathrm{e}^{i\theta}\Psi(q_2, q_1, t) \tag{2.39}$$

右辺の指数因子の θ は粒子の種類によって定まり，q_1, q_2 の選び方にはよらないと考えられるので，q_1, q_2 を交換してもこれと同じ式が成り立つはずである．

$$\Psi(q_2, q_1, t) = \mathrm{e}^{i\theta}\Psi(q_1, q_2, t) \tag{2.40}$$

以上の 2 式より

$$\Psi(q_1, q_2, t) = (\mathrm{e}^{i\theta})^2\Psi(q_1, q_2, t) \tag{2.41}$$

となるから，

$$(\mathrm{e}^{i\theta})^2 = \mathrm{e}^{i2\theta} = 1,\ \ \mathrm{e}^{i\theta} = \pm 1 \tag{2.42}$$

よって，次の関係式が得られる．

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \pm\Psi(q_2, q_1, t) \tag{2.43}$$

この議論は同種粒子が多数ある場合にも任意の一対の粒子についてそのまま成り立つ．したがって，一般に波動関数は，粒子座標値の交換に際し，符号が逆転する（反対称な関数）か，変化しない（対称な関数）か，いずれかである．どちらになるかは粒子の種類によって決まる．この区別は各粒子のス

ピン量子数 s の取り得る値が整数であるか半整数であるかに依存することが，相対論を考慮した量子力学によって明らかにされ，整数となる **Bose 粒子**の場合は対称な波動関数を，半整数の **Fermi 粒子**の場合は反対称な波動関数をもつことが示された．電子は半整数のスピン量子数をもつため Fermi 粒子であり，多電子系の波動関数は一対の電子の座標交換に際して反対称性をもつことが要請される（**反対称化規則**）．

行列式波動関数と Pauli の原理

多電子系の波動関数は，一電子系の波動関数の積として組み立てると都合がよいことを，独立粒子模型のところで学んだ．各電子の空間座標を $\boldsymbol{r}_i$，スピン座標を σ_i とし，これらを合わせて一般座標 q_i で表わすと，q_i を含む各電子の関数 ψ_i は式（2.35）より，**空間部分** $\phi_i(\boldsymbol{r}_i)$ と**スピン部分** $\gamma_i(\sigma_i)$ の積の形に書ける．

$$\psi_i(q_i) = \psi_i(\boldsymbol{r}_i, \sigma_i) = \phi_i(\boldsymbol{r}_i)\gamma_i(\sigma_i) \tag{2.44}$$

ここで ϕ_i は各電子の空間分布を定めるオービタルであり，γ_i は電子スピン関数 α または β である．スピン座標も含む一電子関数 ψ_i は，**スピン軌道**または**スピンオービタル**とよばれ，空間座標のみを含むオービタル ϕ_i とは区別される．

ψ_i の単純積（Hartree 積）から多電子の波動関数 $\Psi(q_1, q_2, \cdots, q_N)$ を次のように組み立てたとき，

$$\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_N) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_N(q_N) \tag{2.45}$$

これが Schrödinger 方程式の解であっても，すでに述べた反対称化規則を満たすものでないと具合が悪い．式（2.45）の Ψ がこの規則に従わないことは，$N=2$ の場合について，q_1 と q_2 を交換して比べてみるとすぐに明らかになる．

$$\Psi(q_1,q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \neq -\psi_1(q_2)\psi_2(q_1) = -\Psi(q_2, q_1) \tag{2.46}$$

ここで次の**行列式波動関数**を考えると，

$$\Psi(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) \end{vmatrix}. \tag{2.47}$$

$\Psi=\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$ が $\hat{H}\Psi=E\Psi$ を満たすならば式（2.47）の Ψ も $\hat{H}\Psi=E\Psi$

を満たす．しかもこの行列式波動関数 Ψ は，展開して書き直せば明らかなように，反対称化規則に従う．

$$\Psi(q_1, q_2) = (1/\sqrt{2})\{\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)\}$$
$$= -(1/\sqrt{2})\{\psi_1(q_2)\psi_2(q_1) - \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\} = -\Psi(q_2, q_1)$$

ここで次の点に注目する必要がある．もしも ψ_1 と ψ_2 が同じ関数，すなわち，空間部分の ϕ_1 と ϕ_2 が等しく，しかもスピン部分の γ_1 と γ_2 が等しいならば，式（2.47）の行列式波動関数は恒等的に 0 になる．これは粒子（この場合は電子）が存在するという仮定に反するので具合が悪い．したがって，多電子系においては 2 個の電子が同一のスピン軌道を共有することは許されない．これを **Pauli の原理**という．スピン関数には α, β の 2 種類があることを考慮すると，この原理は次のようにも表現される．一つのオービタルには α スピンおよび β スピンの電子各 1 個ずつ収容可能であるが，同種のスピンの電子 2 個以上を収容することはできない．Pauli の原理は**排他律**または**排他原理**ともよばれる．

スピン軌道を用いて組み立てられた行列式波動関数を，**Slater 行列式**という．Slater 行列式は一般に次のように表わされ，反対称化規則に従う．

$$\Psi(1, \cdots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ & & & \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \tag{2.48}$$

ここで $\psi_j(i)$ は i 番目の電子が j 番目のスピン軌道に収容されていることに対応するものであり，電子座標については q_i を単に i と略記した．式（2.48）の右辺は，$\det|\psi_1\psi_2\cdots\psi_N|$ または単に $|\psi_1\psi_2\cdots\psi_N|$ と略記されることがある．Slater 行列式は，各電子が収容されるスピン軌道の組合せによって種々の異なるものが可能である．種々のスピン軌道への電子の収容状況を**電子配置**といい，各電子配置に対応する式（2.48）の型の関数を**行列式電子配置関数**，略して**行列式関数**，**配置関数**などという．

2.4 原子の周期構造と電子配置

原子番号と Moseley の法則

元素の性質がほぼ原子量の順に周期的に変化することを，元素の**周期律**という．Mendeleev（1869 年）は元素を主として原子量の順に並べて**周期表**を作成したが，原子量のわずかな違いよりも性質の類似性の方を優先させ，また，いくつかの空欄を未知の元素が入るべきものとして残した．彼は空欄の周囲に位置する元素の性質を参照して，当時未知であった，ガリウム Ga，スカンジウム Sc，ゲルマニウム Ge の性質を驚くほどの正確さで予言した．これがきっかけとなって新元素が次々に発見されていったが，それにつれて，原子番号の決定が困難な場合も生じるようになった．

原子番号 Z を実験に基づいて決定する確実な方法を最初に見出したのは Moseley（1913 年）である．当時は，Röntgen（1895 年）が発見した X 線を Laue（1912 年）らが結晶にあてて回折像を観測し，X 線の波長の精密測定が盛んに行われていた．また逆に，波長が知られた X 線を用いて結晶格子の形を決定する X 線結晶学も始まりつつあった．X 線は，真空管の一種である X 線管の陰極から飛出した電子を高電圧で加速して**対陰極**に衝突させると，対陰極から放射される．このようにして発生する X 線は，ある波長範囲にわたって連続的に分布する**連続 X 線**と，とびとびの波長の**固有 X 線**（特性 X 線）からなる．固有 X 線の波長は対陰極に含まれる元素によって異なる．いろいろな元素の固有 X 線を整理してみると，波長が最も短い K 系列（さらに細かく，長波長のものから順に K_α, K_β, K_γ, K_δ 等に分けられる），以下，L 系列，M 系列など，いくつかの系列に区別される．

Moseley（1913 年）は固有 X 線の各系列の波長 λ と原子番号 Z の間に次の関係が成り立つことを見出した（**Moseley の法則**）．

$$\lambda^{-1/2} = K(Z-s) \tag{2.49}$$

ここで K, s は各系列に特有の定数であり，原子番号によらない．

$$(K_\alpha \text{ 系列})\quad K = 2868\,\mathrm{m}^{-1/2},\quad s = 1 \tag{2.50}$$

$$(L_\alpha \text{ 系列})\quad K = 1237\,\mathrm{m}^{-1/2},\quad s = 7.43 \tag{2.51}$$

固有 X 線の波長 λ は，岩塩（NaCl）など一定の格子面間隔 d をもつ結晶

に対してX線を角度θで入射させるときに反射強度が最大になるための条件（Braggの反射条件）

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots) \tag{2.52}$$

より，精密に決定される．したがって，未知の元素の固有X線がどの系列にあてはまるかがわかれば，**Moseleyの公式**（2.49）より容易にその原子番号が決定される．この方法を用いて，CosterとHevesy（1923年）はハフニウムHfを，また，NoddackとTacke（1925年）はレニウムReを発見した．

固有X線の波長が原子番号に忠実に依存する理由を，量子論の立場から検討してみよう．Moseleyの公式は，容易に次の形に書けることがわかる．

$$\lambda^{-1} = R(Z-s)^2(m^{-2}-n^{-2}) \tag{2.53}$$

ここで，K_α系列については，$m=1, n=2$, L_α系列については，$m=2, n=3$であり，定数Kの値を用いて得られるRの値は，Rydberg定数の値とほぼ一致する．これより固有X線は，$Z-s$の正電荷の引力の下で周回運動する電子が，量子数n(2, 3, 4等）のエネルギー準位から，量子数$n-1$のエネルギー準位の空席へと遷移するときに放射されるものとして理解される．$Z-s$は有効な核電荷を表わすため，**有効核電荷**という．定数sは，発光に関係する電子よりも核に近い内側の領域に存在する電子によって，核の正電荷による引力が弱められる効果（**しゃへい効果**）を表わすもので，**しゃへい定数**とよばれる．sの値は，遷移を起こす電子の量子数が大きくなるほど，内側に存在する電子数が多くなるので，一般に大きくなる．量子数の小さいエネルギー準位に電子の空席ができるのは，高速の電子の衝突によって電子がたたき出されるためである．たとえば，K_β系列のX線は，K殻の電子1個がたたき出されてできた空席に，M殻の電子が遷移することによって生じる．K系列のsの値は1であるから，電子衝突の前のふつうの原子の状態では，K殻に2個の電子が収容されていることがわかる．これは，どの多電子原子においても，$n=1$に対応する1s軌道だけがK殻に属し，また，1s軌道にはPauliの原理によって電子が2個までしか収容されないことを示している．

アルカリ金属元素のスペクトル

アルカリ金属原子のスペクトルは水素原子のスペクトルと非常によく似て

いて，一般に，二つのスペクトル項の差で表わされる次の公式に従う．

$$\lambda^{-1} = R/(n_1-\delta_1)^2 - R/(n_2-\delta_2)^2 \qquad (n_1>\delta_1,\ n_2>\delta_2) \qquad (2.54)$$

R は Rydberg 定数であり，δ_1, δ_2 は正の量で，**量子欠損**とよばれる．スペクトル線の系列は右辺の第1項（固定項）に含まれる量子数 n_1 を固定し，第2項（移動項）の量子数 n_2 を変化させることによって与えられ，**主系列**，**鋭系列**，**鈍系列**，**基本系列**（表 2.5）などとよばれる．各系列は，スペクトル線の幅とスペクトル項に含まれる量子欠損の大きさなどで特徴づけられ，この特徴に基づいて，スペクトル項は一般に，S 項，P 項，D 項，F 項の 4 種類に分類される（表 2.6）．各項は電子のエネルギー準位に対応し，移動項の方が高い準位に相当すると考えてよいから，これより，各スペクトル項に対応する準位の上下関係が定められる．結果は一般に次のようになるが，カッコ内の項（準位）の上下関係は微妙で，逆転することもある．

$$2S < 2P < 3S < 3P < (4S, 3D, 4P) < (5S, 4D, 5P)$$

アルカリ金属の低温蒸気の吸収スペクトルには，輝線（発光）スペクトルの主系列と同じ波長のスペクトル線が見られる．線の間隔は Balmer 系列などと同様に短波長に行くに従って狭くなり，$\lambda_\infty = (n_1-\delta_1)^2/R$ に収束する．λ_∞ を**系列端波長**という．式（2.54）の第1項（固定項）は $\lambda_\infty{}^{-1}$ に等しく，極

表 2.5　アルカリ金属の輝線スペクトル系列

系　列	固定項	移動項
鋭系列（Sharp series）	P	S
主系列（Principal series）	S	P
鈍系列（Diffuse series）	P	D
基本系列（Fundamental series）	D	F

表 2.6　アルカリ金属元素のスペクトル項の特徴

元素	最小の量子数				量子欠損				最低エネルギー準位
	S	P	D	F	δ_S	δ_P	δ_D	δ_F	
Li	2	2	3	4	0.41	0.04	0	0	2S
Na	3	3	3	4	1.37	0.88	0.01	0.001	3S
K	4	4	3	4	2.23	1.77	0.15	0.01	4S
Rb	5	5	4	4	3.20	2.72	1.23	0.01	5S

限項ともよばれる．λ_∞ よりも短波長のスペクトル領域には連続した吸収帯が現われる．これを**連続吸収帯**という．連続吸収帯は，光子の吸収に伴って，光電子が種々のエネルギーをもって出て行く光電効果の過程に相当する．したがって hc/λ_∞ は原子のイオン化エネルギーに等しい[a]．

固有 X 線が原子番号 Z に依存するのに対して，アルカリ金属のスペクトルが種類によらずよく似ている理由を考えてみよう．この謎を解く鍵は，量子欠損を無視して 0 と置くと式 (2.54) が水素原子のスペクトル公式と完全に一致することにある．すなわち，遷移に関係する電子が単位正電荷の周囲を運動しているとみなしてよいことが示唆される．これから，残りの電子はみな核の正電荷による引力をしゃへいするのに貢献し，しゃへい定数 s が残りの電子数 $Z-1$ にほぼ等しいため，有効な核電荷は $Z-s=Z-(Z-1)=1$ となることがわかる．遷移に関係する電子に許される最低のエネルギー準位は表 2.6 に示したように nS であるから，$Z-1$ 個の電子はこれより低いエネルギー準位を完全に埋めつくす．もしも低い準位に空席があれば，固有 X 線と同じ機構の発光が観測されるはずだからである．リチウム Li の場合，$Z-1=2$ 個の電子が 2S よりも低い準位，すなわち，K 殻の 1s 軌道の準位に収容される．これは，前節の結果と一致する．そこで，すでに述べた項（準位）の上下関係の最下位に 1S をつけ加えて，アルカリ金属原子の基底状態の電子配置を推定してみると表 2.7 のようになる．○印は遷移に関係する電子を表わす．$\overset{\circ}{\circ}$ は電子対を表わし，S 準位には 1 対，P 準位には 3 対，D 準位には 5 対の電子対が収容される．この結果は，S, P, D の各項に，s, p, d の各オービタルが完全に一対一で対応し，Pauli の原理に従って各オービタルに 1 対の電子が収容されることを示している．

量子欠損 δ の値はしゃへい効果が不完全になるほど大きくなる．遷移に関係する電子のオービタルが，しゃへいに寄与する内殻電子が分布する領域内に“貫入”すると，核からの引力を直接受ける割合が増し，しゃへいの程度が減少して δ の値は大きくなる．とくに s 軌道の電子は核の近くに分布

---

a) アルカリ金属元素の主系列の系列端波長 λ_∞ は，Li (229.975 nm)，Na (241.313 nm)，K (285.645 nm)，Rb (296.832 nm)，Cs (318.425 nm) であり，イオン化エネルギーに直すと 4～5 eV になる．

表 2.7　アルカリ金属原子の基底状態の電子配置

	Z	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s
Li	3	○○	○							
Na	11	○○	○○	○○ ○○ ○○	○					
K	19	○○	○○	○○ ○○ ○○	○○	○○ ○○ ○○	○			
Rb	37	○○	○○	○○ ○○ ○○	○○	○○ ○○ ○○	○○	○○○○○○○○○○	○○ ○○ ○○	○

する確率が高いため S 項の δ_s の値は大きい．これと比べて，p 軌道，d 軌道，f 軌道の順に電子分布は核の近くから排除され，内殻電子によるしゃへいはより完全になるので，δ の値はこの順に小さくなる．遷移する電子の量子数 n が大きくなると，電子分布は一般により外側に移動するため，内殻電子分布への貫入の程度が減少し，しゃへい効果はより強くなる．そこで，しゃへい定数 s を考慮したエネルギー準位の式

$$E_n = -Rhc(Z-s)^2/n^2 \tag{2.55}$$

に対して，$Z-s=1+(\delta/n)$ とおいてみよう．δ は n より小さい正の量で，δ/n はしゃへいの不完全さを表わし，この効果は n の増加とともに小さくなる．δ/n が 1 と比べて十分小さくなると，近似式 $1+(\delta/n)=\{1-(\delta/n)\}^{-1}$ が使えるようになるので，式 (2.55) は次のように書き換えられる．

$$E_n = -Rhc\{1+(\delta/n)\}^2/n^2 = -Rhc\{1-(\delta/n)\}^{-2}n^{-2} = -Rhc/(n-\delta)^2$$

これと $hc/\lambda = h\nu = E_n - E_m$ の関係を用いると，式 (2.54) が導かれる．このように，アルカリ金属元素のスペクトルは，Moseley の法則と同様に，原子の内部構造に基づいて説明される．

電子配置と周期律

分光学的研究と量子論的考察に基づき，エネルギー準位の序列が調べられ，各原子の基底状態に対応する電子配置が明らかにされた (表 2.8)．この表に示された電子配置は，第 3 章で述べる方法によって理論的にも導かれるが，ここでは，以下に記す**構成原理**に基づいて簡便に組み立てる方法を示す．

構成原理

(i) 原子に束縛された電子はオービタルに収容される.

(ii) 電子はより安定なオービタルから順に優先的に収容される.

(iii) オービタルの安定性は，安定なものから順に次のようである.

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, (6s, 4f, 5d), 6p, (7s, 5f, 6d)

ここで，同じカッコ内のオービタルは左から順に安定なことが多いが，原子の種類によっては逆転することもある.

(iv) ns 軌道には 0〜2 個の電子が収容される.

(v) np 軌道には，np_x, np_y, np_z の 3 種類があり，それぞれに 0〜2 個，合計して 0〜6 個の電子が収容される.

(vi) nd 軌道には，nd_{xy}, nd_{yz}, nd_{zx}, $nd_{x^2-y^2}$, nd_{z^2} の 5 種類があり，それぞれに 0〜2 個，合計して 0〜10 個の電子が収容される.

(vii) nf 軌道には 7 種類（表 2.2 参照）のものがあり，それぞれに 0〜2 個，合計して 0〜14 個の電子が収容される.

一例として $Z=32$ の Ge 原子の電子配置を考えると，1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s に，2+2+6+2+6+10+2=30 個の電子が収容され，残り 2 個の電子は 4p に収容される．この状況は，次のように表記される.

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^2$$

丸カッコは特定の型のオービタルを表わし，主量子数 n が等しい電子殻の一部であるため，**副殻**とよばれる．右肩の数字は各副殻に含まれる電子の総数を示す．電子を収容している電子殻のうち，n が最大のものを**最外殻**という．Ge の場合，$n \leqq 4$ であり，N 殻が最外殻である.

周期表の同じ**族**の電子配置を比べると，最外殻に共通する特徴がみられる．0 族の希ガスでは，最外殻の電子配置が $(ns)^2(np)^6$ となっている．ただし，He の場合は 1p 軌道が存在しないため，$(1s)^2$ である．水素原子とアルカリ金属原子からなる I A 族の最外殻の電子配置は $(ns)^1$ である．I B 族の Cu, Ag, Au の最外殻もこれと同じ $(ns)^1$ である．II A 族に属する Mg, Ca, II B 族の Zn, Cd などの最外殻は $(ns)^2$ である．III B 族からVII B 族までは，この順に $(ns)^2(np)^1$ から $(ns)^2(np)^5$ となり，次の 0 族で希ガスの電子配置が完

表 2.8　原子の基底状態の電子配置とスペクトル項

周期	殻	K	L		M			N				O			スペクトル項
	軌道	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	
1	1 H	1													$^2S_{1/2}$
	2 He	2													$^1S_0$
2	3 Li	2	1												$^2S_{1/2}$
	4 Be	2	2												$^1S_0$
	5 B	2	2	1											$^2P_{1/2}$
	6 C	2	2	2											$^3P_0$
	7 N	2	2	3											$^4S_{3/2}$
	8 O	2	2	4											$^3P_2$
	9 F	2	2	5											$^2P_{3/2}$
	10 Ne	2	2	6											$^1S_0$
3	11 Na	2	2	6	1										$^2S_{1/2}$
	12 Mg	2	2	6	2										$^1S_0$
	13 Al	2	2	6	2	1									$^2P_{1/2}$
	14 Si	2	2	6	2	2									$^3P_0$
	15 P	2	2	6	2	3									$^4S_{3/2}$
	16 S	2	2	6	2	4									$^3P_2$
	17 Cl	2	2	6	2	5									$^2P_{3/2}$
	18 Ar	2	2	6	2	6									$^1S_0$
4	19 K	2	2	6	2	6		1							$^2S_{1/2}$
	20 Ca	2	2	6	2	6		2							$^1S_0$
	21 Sc	2	2	6	2	6	1	2							$^2D_{3/2}$
	22 Ti	2	2	6	2	6	2	2							$^3F_2$
	23 V	2	2	6	2	6	3	2							$^4F_{3/2}$
	24 Cr	2	2	6	2	6	5	1							$^7S_3$
	25 Mn	2	2	6	2	6	5	2							$^6S_{5/2}$
	26 Fe	2	2	6	2	6	6	2							$^5D_4$
	27 Co	2	2	6	2	6	7	2							$^4F_{9/2}$
	28 Ni	2	2	6	2	6	8	2							$^3F_4$
	29 Cu	2	2	6	2	6	10	1							$^2S_{1/2}$
	30 Zn	2	2	6	2	6	10	2							$^1S_0$
	31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1						$^2P_{1/2}$
	32 Ge	2	2	6	2	6	10	2	2						$^3P_0$
	33 As	2	2	6	2	6	10	2	3						$^4S_{3/2}$
	34 Se	2	2	6	2	6	10	2	4						$^3P_2$
	35 Br	2	2	6	2	6	10	2	5						$^2P_{3/2}$
	36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6						$^1S_0$
5	37 Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1			$^2S_{1/2}$
	38 Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2			$^1S_0$
	39 Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2			$^2D_{3/2}$
	40 Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2			$^3F_2$
	41 Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1			$^6D_{1/2}$
	42 Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1			$^7S_3$
	43 Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1			$^6S_{5/2}$
	44 Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1			$^5F_5$
	45 Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1			$^4F_{9/2}$
	46 Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10					$^1S_0$
	47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1			$^2S_{1/2}$
	48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2			$^1S_0$
	49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1		$^2P_{1/2}$
	50 Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2		$^3P_0$
	51 Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3		$^4S_{3/2}$
	52 Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4		$^3P_2$
	53 I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5		$^2P_{3/2}$
	54 Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		$^1S_0$

周期	殻	K	L	M	N				O					P						Q	スペクトル項
	軌道				4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7s…	
6	55 Cs	2	8	18	2	6	10		2	6				1							$^2S_{1/2}$
	56 Ba	2	8	18	2	6	10		2	6				2							$^1S_0$
	57 La	2	8	18	2	6	10		2	6	1			2							$^2D_{3/2}$
	58 Ce	2	8	18	2	6	10	1	2	6	1			2							$^3H_4$
	59 Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6				2							^4I
	60 Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6				2							$^5I_4$
	61 Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6				2							^6H
	62 Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6				2							$^7F_0$
	63 Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6				2							$^8S_{7/2}$
	64 Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1			2							$^9D_2$
	65 Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6				2							$^6H_{17/2}$
	66 Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6				2							^5I
	67 Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6				2							^4I
	68 Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6				2							^3H
	69 Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6				2							$^2F_{7/2}$
	70 Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6				2							$^1S_0$
	71 Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1			2							$^2D_{3/2}$
	72 Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2			2							$^3F_2$
	73 Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3			2							$^4F_{3/2}$
	74 W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4			2							$^5D_0$
	75 Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5			2							$^6S_{5/2}$
	76 Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6			2							$^5D_4$
	77 Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7			2							$^4F_{9/2}$
	78 Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9			1							$^3D_3$
	79 Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			1							$^2S_{1/2}$
	80 Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2							$^1S_0$
	81 Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	1						$^2P_{1/2}$
	82 Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	2						$^3P_0$
	83 Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	3						$^4S_{3/2}$
	84 Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	4						$^3P_2$
	85 At	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	5						$^2P_{3/2}$
	86 Rn	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6						$^1S_0$
7	87 Fr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6					1	$^2S_{1/2}$
	88 Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6					2	$^1S_0$
	89 Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1				2	$^2D_{3/2}$
	90 Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2				2	$^3F_2$
	91 Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2		2	6	1				2	
	92 U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6	1				2	$^5L_4$
	93 Np	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	4		2	6	1				2	
	94 Pu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	6		2	6					2	
	95 Am	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6					2	$^8S_{7/2}$
	96 Cm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6	1				2	
	97 Bk	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	(8)		2	6	(1)				2	
	98 Cf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	(9)		2	6	(1)				2	

（注） 第6，第7周期については，K, L, M の各殻は完全に満ちているので，全電子数のみを示した．スペクトル項については 2.5 節参照．

成する．最外殻の電子配置が $(n\mathrm{s})^a(n\mathrm{p})^b$ $(a=1,2,\ b=0\sim5)$ である場合，最外殻の電子を**原子価電子（価電子）**とよんで，他の内殻の電子と区別することが多い．これは，これらの電子が原子の化学的性質，とくに化学結合と密接な関係をもつためである．

イオン化エネルギー

原子あるいは分子Mから電子を1個取り去ると1価の陽イオンができる．

$$\mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{M}^+ + \mathrm{e}^-$$

この反応過程に要するエネルギーを**イオン化エネルギー** (I) という．I の値は以下に示す種々の方法で測定される．

(1)　Rydberg の公式またはそれと類似する公式（2.54）に従うスペクトル線系列を調べ，系列端波長または極限項（固定項）の値より求める．

(2)　光電効果を利用し，以下の（i）〜(iii) の方法を用いる．

（i）　光電子の進行方向に阻止電位（阻止電圧，p.4 参照）を加え，光電子が検出されなくなる限界の電位より求める．

（ii）　光源の波長を変え，限界波長から求める．

(iii)　特定の運動エネルギーをもつ光電子のみを通過させる電子エネルギー分析器を用いる．単色光を利用し，分析器を通過する電子のエネルギーを選別してスペクトルの横軸とし，分析器を経た光電子の計測数を縦軸にとるとスペクトルが得られる．これを**光電子スペクトル**という．公式 $\frac{1}{2}mv^2=h\nu-I$ より I の値が求められる[a]．

(3)　電子の衝突（**電子衝撃**）に伴うイオン化現象を利用する[b]．イオン化に必要な電子ビームの最小加速電圧より I の値が求められる．

表 2.9 および図 2.6 に，これらの方法を利用して求められた原子のイオン化エネルギーを示す．図に見られるように原子のイオン化エネルギーは周期的な変化を示す．（i）希ガス原子，He, Ne, Ar, Kr, Xe において極大を与え

---

a)　この方法によると，最小の I の値だけではなく，いろいろなエネルギー準位に対応する I の値が決定される．光源に X 線を用いる **X 線光電子分光法**（XPS または ESCA）と，紫外線を用いる**紫外光電子分光法**（UPS）とがある．

b)　Lenard (1902 年) は空気，水素，CO_2 がいずれもおよそ 11 eV のエネルギーの電子の衝突によってイオン化することを見出した $(\mathrm{M}+\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{M}^+ + 2\mathrm{e}^-)$．

表 2.9 原子のイオン化エネルギー

	I(eV)	II(eV)	III(eV)
1 H	13.598		
2 He	24.587	54.416	
3 Li	5.392	75.638	122.45
4 Be	9.322	18.211	153.89
5 B	8.298	25.154	37.93
6 C	11.260	24.383	47.89
7 N	14.534	29.601	47.45
8 O	13.618	35.116	54.93
9 F	17.422	34.970	62.71
10 Ne	21.564	40.962	63.45
11 Na	5.139	47.286	71.64
12 Mg	7.646	15.035	80.14
13 Al	5.986	18.828	28.45
14 Si	8.151	16.345	33.49
15 P	10.486	19.725	30.18
16 S	10.360	23.33	34.83
17 Cl	12.967	23.81	39.61
18 Ar	15.759	27.629	40.74
19 K	4.341	31.625	45.72
20 Ca	6.113	11.871	50.91
21 Sc	6.54	12.80	24.76
22 Ti	6.82	13.58	27.49
23 V	6.74	14.65	29.31
24 Cr	6.766	16.50	30.96
25 Mn	7.435	15.640	33.67
26 Fe	7.870	16.18	30.65
27 Co	7.86	17.06	33.50
28 Ni	7.635	18.168	35.17
29 Cu	7.726	20.292	36.83
30 Zn	9.394	17.964	39.72
31 Ga	5.999	20.51	30.71
32 Ge	7.899	15.93	34.22
33 As	9.81	18.63	28.35
34 Se	9.752	21.19	30.82
35 Br	11.814	21.8	36
36 Kr	13.999	24.35	36.95
37 Rb	4.177	27.28	40
38 Sr	5.695	11.03	43.6
39 Y	6.38	12.24	20.52
40 Zr	6.84	13.13	22.99
41 Nb	6.88	14.32	25.04
42 Mo	7.099	16.15	27.16
43 Tc	7.28	15.26	29.54
44 Ru	7.37	16.76	28.47
45 Rh	7.46	18.08	31.06
46 Pd	8.34	19.43	32.93
47 Ag	7.576	21.49	34.83
48 Cd	8.993	16.91	37.48
49 In	5.786	18.87	28.03
50 Sn	7.344	14.63	30.50
51 Sb	8.641	16.53	25.3
52 Te	9.009	18.6	27.96
53 I	10.451	19.13	33
54 Xe	12.130	21.21	32.1
55 Cs	3.894	25.1	—
56 Ba	5.212	10.00	—
57 La	5.577	11.06	19.17
58 Ce	5.47	10.85	20.20
59 Pr	5.42	10.55	21.62
60 Nd	5.49	10.72	—
61 Pm	5.55	10.90	—
62 Sm	5.63	11.07	—
63 Eu	5.67	11.25	—
64 Gd	6.14	12.1	—
65 Tb	5.85	11.52	—
66 Dy	5.93	11.67	—
67 Ho	6.02	11.80	—
68 Er	6.10	11.93	—
69 Tm	6.18	12.05	23.71
70 Yb	6.25	12.17	25.2
71 Lu	5.43	13.9	—
72 Hf	7.0	14.9	23.3
73 Ta	7.89	—	—
74 W	7.98	—	—
75 Re	7.88	—	—
76 Os	8.7	—	—
77 Ir	9.1	—	—
78 Pt	9.0	18.56	—
79 Au	9.225	20.5	—
80 Hg	10.437	18.75	34.2
81 Tl	6.108	20.43	29.83
82 Pb	7.416	15.03	31.94
83 Bi	7.289	16.69	—
84 Po	8.42	—	—
85 At	—	—	—
86 Rn	10.748	—	—
87 Fr	—	—	—
88 Ra	5.279	10.15	—
89 Ac	6.9	12.1	—
90 Th	6.95	11.5	—
91 Pa	—	—	—
92 U	—	—	—
93 Np	—	—	—
94 Pu	5.8	—	—
95 Am	6.0	—	—
96 Cm	—	—	—
97 Bk	—	—	—
98 Cf	—	—	—

I：第1イオン化エネルギー
II：第2イオン化エネルギー
($M^{+} \rightarrow M^{2+} + e^{-}$ に要するエネルギー)
III：第3イオン化エネルギー
($M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e^{-}$ に要するエネルギー)

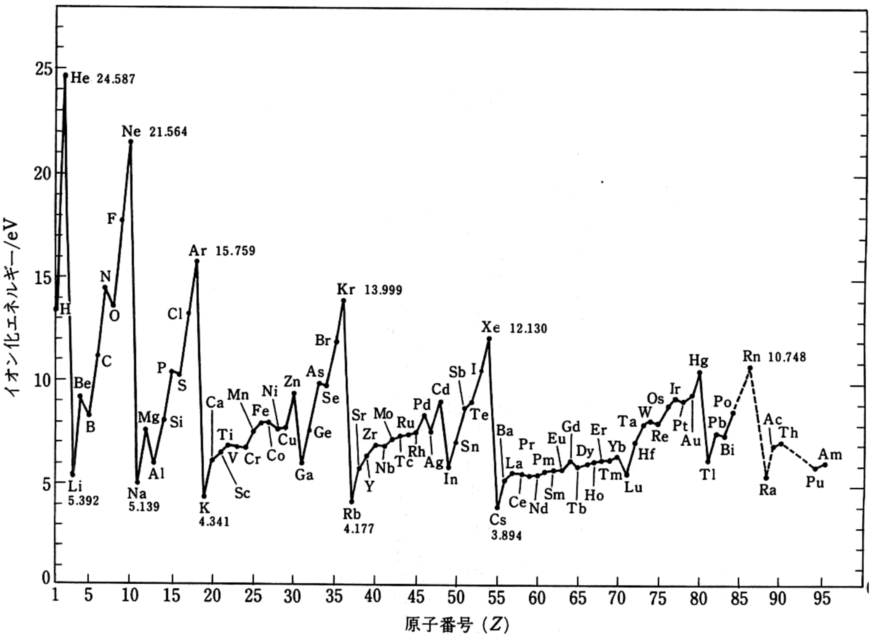


図 2.6　イオン化エネルギーの周期性

る．(ii) 希ガスの次のアルカリ金属原子 Li, Na, K, Rb, Cs では急激に減少し，極小を与える．(iii) 周期表の同じ周期内ではアルカリ金属から希ガスに移行するにつれ，全体的に増加する傾向を示す．

すでに述べたように，アルカリ金属原子は，最外殻に電子 1 個をもつ．この電子に対する有効核電荷は，内殻電子のしゃへい効果によってほぼ 1 に等しくなるため，この電子を取り去るのに要する I の値は小さい．原子番号が一つ増すと最外殻に 2 個の電子が収容されるが，これらの電子は空間的に同じ領域に分布するため，内殻電子と比べてしゃへい効果への寄与がずっと小さく，核の正電荷の増加分を全部は償えない．その結果，有効核電荷は 1 より大きくなり，I は増加する．一般に，同じ殻に電子が入る限り，原子番号の増加とともにしゃへい効果が弱まり，I は増加する．再び希ガスからアルカリ金属へ移行するときには，上で述べたように追加された電子はより外側

の電子殻に入るため，この電子には強いしゃへい効果が及ぼされ，I は激減する．

電子親和力

原子あるいは分子 M に電子が 1 個付け加わると 1 価の陰イオンができる．

$$M + e^- \longrightarrow M^-$$

この反応過程に際して放出されるエネルギーを**電子親和力**といい，A で表わす．A の値の測定は一般に難しい．ただし，M^- が安定に存在すれば，これから電子を取り去るのに要するエネルギーを求めればよいので，イオン化エネルギーの決定と同様の方法が使える．表 2.10 に電子親和力の値を示す．

希ガス原子の電子親和力の値は，ほぼ 0 かまたは負である．これは，希ガスの電子配置が完成すると核の正電荷数 Z と内殻電子数 Z が一致するため有効核電荷は 0 となって消えてしまい，余分に追加されるより外側の殻の電子に対してほとんど引力が及ぼされなくなるからである．電子親和力は，周期表において希ガスの一つ手前に位置するハロゲン原子のところで最も大きくなる．ハロゲン原子の核の正電荷はその隣りの希ガス原子と比べて一つ少ないが，余分に付け加えられる電子は，すでに十分強い引力でつなぎとめられている他の価電子と同じ最外殻に入り得る．最外殻に付け加えられた電子

表 2.10 電子親和力/eV

原子		分子（遊離基）					
H	0.776	CH	0.74	F_2	2.94	CS_2	0.5
Li	0.62	CH_3	1.08	Cl_2	2.32	CH_3CO_2	3.36
C	1.25	NH_2	0.744	Br_2	2.51	$C_2(CN)_4$	2.88
O	1.478	OH	1.83	I_2	2.58	CCl_4	2.06
S	2.0772	C_2	3.54	SF_3	2.95	C_6F_6	1.20
F	3.400	CN	3.82	SF_5	3.66	IBr	2.7
Cl	3.613	O_2	0.43	SF_6	1.43	AsH_2	1.27
Br	3.363	C_3	1.8	CF_3	2.05	As_2	0.1
I	3.17	SO_2	1.0	C_2F_3	2.0	As_3	0.84
Mo	1.0	NO_2	2.50	C_2F_5	2.1	WF_5	0.8
W	0.50	O_3	2.89	C_3F_7	1.99	WF_6	2.74
Re	0.15	CO_3	1.8	C_4F_7	2.69	UF_6	2.91

を取り去るに要するエネルギーは，しゃへい効果が最外殻電子数の増加とともに弱まるため，それにつれて大きくなる．したがって，同一周期の原子の電子親和力の値は，原子番号が増すにつれて大きくなり，ハロゲン原子において最大となる傾向を示す．

電気陰性度

イオン化エネルギー I の値が小さい原子は，その値が大きい原子よりも少ないエネルギーでイオン化されるため，電子を失いやすい．アルカリ金属原子がそのよい例であり，このような原子は**陽性**が強いといわれる．逆に，I が大きくなると電子を失いにくくなり，相対的に**陰性**が増す．一方，電子親和力 A の値の大きい原子は，電子を受取って陰イオンになる傾向が強い．ハロゲン原子がその典型例であり，このような原子は陰性が強いといわれる．I が大きく A が大きい原子ほど電子を束縛する性質が強く，電気的な陰性が強いといえる．Mulliken はこの考えに従って，原子の電気陰性度 (χ) を次のように定義した．

$$\chi = (I+A)/2 \tag{2.56}$$

これとは別に Pauling は，結合している原子が電子を引きつける能力を表わす指標として，各原子の電気陰性度の値を定めた（表 2.11）．その値が大きくなるほど，原子の電気的陰性の度合が強くなるという特徴は，Mulliken の

表 2.11　Pauling の電気陰性度

H																
2.1																
Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	1.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

（注）表の値は各元素が通常の酸化状態にあるときの値である．いくつかの元素では電気陰性度の値が酸化状態で異なる．たとえば Fe^{II} 1.8，Fe^{III} 1.9，Cu^{I} 1.9，Cu^{II} 2.0，Sn^{II} 1.8，Sn^{IV} 1.9 などである．

電気陰性度とよく似ていて，両者はほぼ比例関係にある．

2.5 スペクトル項

原子スペクトルの微細構造

すでにふれたようにアルカリ金属原子のスペクトル中には二重線が見られる．その分裂幅は Cs, Rb, K, Na, Li の順に狭くなる．同様の二重線は He^+, Li^{2+} などの水素様原子のスペクトルでも観測され，水素原子については $n=2, l=1$ の準位が $0.365\ \mathrm{cm^{-1}}$ の間隔で分裂することが見出された[a]．このような二重構造は電子スピンに関連する相対論の効果によるため，この効果を含まない波動方程式を用いては説明がつかない．この効果を考慮するには，古典力学との対応から求められる通常の Hamilton 演算子に，各電子のスピン角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{s}}_i$ と軌道角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{l}}_i$ の内積を含む**スピン軌道相互作用** $\hat{H}_{\mathrm{SO}}$ を付け加えるとよい[4,7]．

$$\hat{H}_{\mathrm{SO}} = \sum_i \lambda_i \hat{\boldsymbol{s}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{l}}_i \tag{2.57}$$

スピン軌道相互作用の定数 λ_i はおよそ Z^4 に比例する．そのため，原子番号 Z が小さく軽い原子では $\hat{H}_{\mathrm{SO}}$ は無視できるが，重い原子では無視できなくなる．$\hat{H}_{\mathrm{SO}}$ を補正項として含む Hamilton 演算子 $\hat{H}$ は，$\hat{\boldsymbol{l}}$ と交換しないため，水素様原子においても n, l の等しいエネルギー準位の縮重が解け，スペクトル線は分裂する．このような場合，$\hat{H}$ と交換可能な演算子 $\hat{\boldsymbol{j}}=\hat{\boldsymbol{s}}+\hat{\boldsymbol{l}}$ を用いるとエネルギー準位の分類が都合よく行われる．$\hat{\boldsymbol{j}}$ は**全角運動量演算子**とよばれる．$\hat{\boldsymbol{j}}^2$ の量子数を j，成分 $\hat{j}_z$ の量子数を m とすると，一般の角運動量の性質より，次式が成り立つ．

$$\hat{\boldsymbol{j}}^2 \phi_{jm} = j(j+1)\hbar^2 \phi_{jm}, \quad \hat{j}_z \phi_{jm} = m\hbar \phi_{jm} \tag{2.58}$$

電子が 2 個以上の場合は，以下の式で与えられる**合成スピン角運動量演算子** $\hat{\boldsymbol{S}}$，**合成軌道角運動量演算子** $\hat{\boldsymbol{L}}$，および**合成全角運動量演算子** $\hat{\boldsymbol{J}}$ を用いる．

$$\hat{\boldsymbol{S}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{s}}_i, \quad \hat{\boldsymbol{L}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{l}}_i, \quad \hat{\boldsymbol{J}} = \sum_i \hat{\boldsymbol{j}}_i \tag{2.59}$$

各電子について $\hat{\boldsymbol{j}}_i=\hat{\boldsymbol{s}}_i+\hat{\boldsymbol{l}}_i$ であるから，$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{S}}+\hat{\boldsymbol{L}}$ と表わされる．原子のエネルギー準位は，$\hat{\boldsymbol{S}}^2, \hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{\boldsymbol{J}}^2$ に対応する量子数，S, L, J の値を用いて分類さ

---

a) エネルギーに比例する量として分光学では波数（$\mathrm{cm^{-1}}$）を用いることが多い．

れる．これらを用いると，スペクトル項もエネルギー準位との対応関係に基づいて分類され，一般に次の記号で表わされる．

$$n\,^{2S+1}L_J \tag{2.60}$$

ここで，n は各電子の主量子数の最大値であり，L の左肩の $2S+1$ は**スピン多重度**である．$S=0$ のときは $2S+1=1$ であり，**一重項**とよばれる．$S=\frac{1}{2}$ のときは**二重項**，$S=1$ のときは**三重項**となる．中心に配置される記号 L には，合成軌道角運動量の量子数 L の値によって異なる文字が割当てられる．この約束は分光学の伝統によるものであり，$L=0, 1, 2, 3, 4, 5$ に対して，S, P, D, F, G, H の文字が使用される．右下の添字 J は合成全角運動量の量子数であり，$\hat{H}_{\mathrm{SO}}$ の効果が小さい場合には省略されることもある．

式（2.60）の項記号を用いて水素原子のエネルギー準位を詳細に示すと，図 2.7 のようになる．準位間を結ぶ斜線は光学遷移を示している．電子は 1 個であるからつねに $S=\frac{1}{2}, 2S+1=2$ となるため，どの項もみな二重項となる．これは 1 個の電子のスピンが，$m_s=\pm\frac{1}{2}$ の 2 種類の状態をとることと関係している．最も安定な電子配置は $(1\mathrm{s})^1$ であり，$n=1, S=s=\frac{1}{2}, L=l=0$ であるから，$J=\frac{1}{2}$ のみが可能で，基底状態を表わす項（**基底項**）は $1^2\mathrm{S}_{1/2}$ となる．$n=2$ のオービタルに電子が励起された電子配置 $(2\mathrm{s})^1$ および $(2\mathrm{p})^1$ については，それぞれ，$L=0$ および 1 となることから，$2^2\mathrm{S}$ と $2^2\mathrm{P}$ が対応する．S 項については $J=\frac{1}{2}$ のみであるが，P 項の場合は角運動量の合成則（1.5 節参照）により，$S=\frac{1}{2}$ と $L=1$ の組合せから，$J=1+\frac{1}{2}$ と $J=1-\frac{1}{2}$ の 2 通りの準位，$2^2\mathrm{P}_{3/2}$ と $2^2\mathrm{P}_{1/2}$ が生じる．$\hat{H}_{\mathrm{SO}}$ を無視すると，$\hat{\boldsymbol{L}}$ も $\hat{\boldsymbol{S}}$ も $\hat{H}$ と可換になるため，量子数の組 (L, S) が等しい項のエネルギー準位は一致し，縮重する．$\hat{H}_{\mathrm{SO}}$ を考慮すると，J の値の違いにより縮重は解け，$2^2\mathrm{P}_{3/2}$ と $2^2\mathrm{P}_{1/2}$ は異なる準位に分裂する．$\hat{\boldsymbol{J}}$ の成分 $\hat{J}_z$ の量子数 M の取り得る値は一般に，$J, J-1, \cdots, -J$ の $2J+1$ 通りであるが，J が同じならば M の値が違ってもエネルギー準位は変わらない．そのため，$2^2\mathrm{P}_{3/2}$ は $M=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ の 4 通りの状態を含み，$2^2\mathrm{P}_{1/2}$ は $M=\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ の 2 通りを含む．$(2\mathrm{p})^1$ の電子配置から全部で 6 通りの状態が生じることは，p 軌道が 3 種

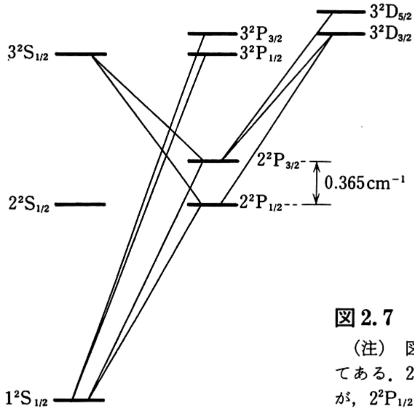


図 2.7　水素原子のエネルギー準位の微細構造

（注）　図の縦軸はエネルギーであるが，定性的に示してある．$2^2S_{1/2}$ と $2^2P_{1/2}$ はほぼ等しいエネルギーをもつが，$2^2P_{1/2}$ の方が 0.03 cm^{-1} ほど低い（Lamb シフト）．

(p_x, p_y, p_z)，スピン状態が 2 種 (α, β) あるため，$3\times2=6$ となることと関係がある．2^2P の 2 準位に含まれる状態の重率の違いはスペクトル線の強度の違いとして観測される．3^2D 項は，$(3d)^1$ の電子配置から生じたものであり，これも 2 準位に分裂する．

多電子原子の電子配置とスペクトル項の関係を調べるときには，合成角運動量の成分 $\hat{S}_z$, $\hat{L}_z$ に対する量子数 M_S, M_L を用いると都合がよい．これらは，各電子のスピン角運動量成分の量子数 $(m_s)_i$ と軌道角運動量成分の量子数 $(m_l)_i$ を用いて次のように表わされる．

$$M_S=\sum_i(m_s)_i,\quad M_L=\sum_i(m_l)_i \tag{2.61}$$

多電子原子の例として，Li 原子のスペクトル項を調べてみよう．まず，基底状態の電子配置 $(1s)^2(2s)^1$ について考える．(1s) に $m_s=\pm\frac{1}{2}$ の電子対が収容され，(2s) には $m_s=\frac{1}{2}$ または $-\frac{1}{2}$ のいずれかのスピンをもつ電子 1 個 (**不対電子**) が入ることから，$M_S=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}=\pm\frac{1}{2}$ となる．これは $S=\frac{1}{2}$ の場合に M_S が取り得る値と一致し，S の値としては $\frac{1}{2}$ しかあり得ないことがわかる．一方，(1s), (2s) ともに $l=0$ であるから m_l も 0 であり，$M_L=0+0+0=0$ となるので $L=0$ である．これより，$J=\frac{1}{2}\pm0=\frac{1}{2}$ となる．主量子数 n の最大値は $(2s)^1$ より，2 である．以上より，Li の基底状態は $2^2S_{1/2}$ であることがわかる．つぎに励起された電子配置 $(1s)^2(2p)^1$ について

考える．上と同様にして検討すると，$M_S=\pm\frac{1}{2}, S=\frac{1}{2}, M_L=0$ または $\pm1, L=1, J=1+\frac{1}{2}$ または $1-\frac{1}{2}, n=2$ となる．よって，$2^2P_{3/2}$ と $2^2P_{1/2}$ が得られる．$(1s)^2(3s)^1$ の電子配置については，$n=3$ となるほかは $(1s)^2(2s)^1$ の場合とまったく同じであり，$3^2S_{1/2}$ が得られる．$(1s)^2(3d)^1$ の電子配置では，$n=3, M_S=\pm\frac{1}{2}, S=\frac{1}{2}$ であり，d 軌道の m_l が 0, ±1, ±2 の 5 通りであることを考慮すると，$M_L=0, \pm1, \pm2$ となる．これは $L=2$ の場合の M_L の値の範囲と過不足なくぴったり一致する．J の値は $S=\frac{1}{2}$ と $L=2$ から合成則により，$J=2\pm\frac{1}{2}$，すなわち，$J=\frac{5}{2}, \frac{3}{2}$ となる．以上より，$3^2D_{5/2}, 3^2D_{3/2}$ が得られる．他のアルカリ金属原子についても，これとほぼ同様にしてスペクトル項が求められる．Na の D 線に相当するアルカリ金属原子の二重線は，一般に $n^2S_{1/2}$ と $(n^2P_{3/2}, n^2P_{1/2})$ との間の遷移によるものである．

このようにしてスペクトル項とエネルギー準位の関係を定め，実測される光学遷移を図 2.7 のように準位間を結ぶ線で表わしてみると，光学遷移が観測されない準位の組合せが存在することがわかる．軽い原子のスペクトルの解析より，はっきりとスペクトル線が見られる準位間の L および J の値の変化，$\Delta L, \Delta J$ について，一般に次の条件が満たされることがわかった．

$$\Delta L = 0 \text{ または } \pm1, \quad \Delta J = 0 \text{ または } \pm1 \tag{2.62}$$

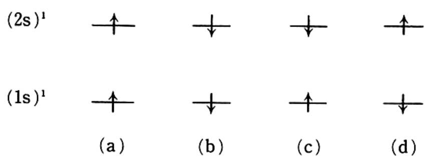
ただし，$L=0$ の項どうしでは $\Delta L=0$ を除き，$J=0$ の項どうしでは $\Delta J=0$ を除く．また，水素様原子については $\Delta L=0$ を除く．この条件を満たさない準位（項）の組合せに相当するスペクトル線は，現われないか，現われたとしても非常に弱い．スペクトル線の強さに関するこのような規則を，**選択則**といい，規則に従う遷移を**許容遷移**，従わない遷移を**禁制遷移**という．光学遷移の選択則は 2 準位 (2 項) の組合せで決まり，遷移の向きにはよらないため，発光と吸光の両方に同様に適用される．

ヘリウム原子

He 原子の基底状態の電子配置は $(1s)^2$ であり，$S=0, L=0, J=0$ となるから 1^1S_0 が基底項となる．励起状態の電子配置としては $(1s)^1, (2s)^1, (1s)^1$

$(2p)^1$ などが考えられる．電子スピンを矢印（α スピン↑，β スピン↓）で表わし，$(1s)^1(2s)^1$ の電子配置を図 2.8 に示す．図の下に示したように，電子配置に対応する M_S の値は 1, 0, −1 の 3 通りであり，0 が 2 回現われる．これから，$M_S=1, 0, -1$ の 3 成分をもつ $S=1$ の三重項が一つあることがわかる．そうすると $M_S=0$ が一つ余分にあることになるが，これは $S=0$ の項の成分であり，一重項が一つあると考えると都合が良い．$S\geqq 2$ の項が排除される理由は，$|M_S|\geqq 2$ となる電子配置が一つもないことから明らかであろう．M_L については 0 しかないので $L=0$ であることがわかる．また，$n=2$ である．したがって $(1s)^1(2s)^1$ の電子配置から，2^3S_1 と 2^1S_0 がスペクトル項として求められる．これらの項は基底項と同じく $L=0$ であるため，すでに述べた選択則によって，対応する準位間の遷移は禁制遷移となる．そのため，2^3S_1 または 2^1S_0 の励起状態にある He の**励起原子**は，光子を放出して基底状態 1^1S に遷移する確率が低く，ある程度長い時間，励起状態にとどまる．このような励起原子を**準安定原子**という．一般に，励起原子として存在する時間は**寿命**[a]とよばれる．表 2.12 に He の種々の励起原子の寿命および**励起エネルギー**（基底状態と比べて余分に保有するエネルギー）を示す．

2^1P 状態の励起原子の寿命は非常に短い．これは，$2^1P_1\rightarrow 1^1S_0$ 遷移が $\Delta L=-1, \Delta J=-1$ であり，式 (2.62) の選択則を満たす許容遷移であることを反映している．準安定原子の寿命を比べると，2^1S よりも 2^3S の方がはるかに長い．S → S 遷移が禁制されることは両者に共通なので，式 (2.62) の規則だけでは説明がつかない．多くの実験事実から，スピン多重度 $(2S+1)$



$M_S=\Sigma m_s$	1	−1	0	0
$M_L=\Sigma m_l$	0	0	0	0

図 2.8　$(1s)^1(2s)^1$ の電子配置

a)　粒子数 N が一定の確率で減少するときは，$-dN/dt=\lambda N$ が成り立ち，$t=0$ で $N=N_0$ とすると，$N(t)=N_0e^{-\lambda t}$ となる．$N(\tau)/N_0=e^{-1}$ となる時間 $\tau=\lambda^{-1}$ を**平均寿命**（または単に寿命）という．

表 2.12　ヘリウムの励起原子

励起原子	寿命/s	励起エネルギー/eV
He 2^1P	5.6×10^{-10}	21.218
He 2^1S	3.8×10^{-2}	20.616
He 2^3S	4.2×10^{3}	19.820

が保存されること，すなわち，次式が成り立つことも光学遷移の選択則の条件として追加される必要があることが示された．

$$\Delta S = 0 \tag{2.63}$$

軽い原子の場合，この条件は非常に厳しく，そのため，$2^3S \to 1^1S$ 遷移は，$2^1S \to 1^1S$ 遷移よりもさらに強く禁制される．その結果，2^3S 状態の準安定 He 原子は 1 時間以上もの長い寿命をもつ．$\Delta S = 0$ でないための禁制を**スピン禁制**または**異重項禁制**という．ただし，この条件はスピン軌道相互作用が強くなると崩れるので，原子番号の増加につれて適用力を失う．

放電を利用すると種々の励起原子が容易に作られる．図 2.9 に示した He の光学遷移のうち，58.43 nm（21.218 eV）の発光遷移は He I 共鳴線とよばれる．He の放電管は，He I 共鳴線をとくに強く放射するため，紫外領域の単色光源として利用される．図 2.9 のカッコ内に，各遷移の単位時間当りの遷移確率を示した．

原子のビームに電子線を照射する方法によっても，励起原子が作られる．このとき原子に衝突する電子の運動エネルギーは，その一部が原子の励起に消費され，散乱されてはね返る電子の運動エネルギーはその分だけ小さくなる．すなわち，電子のエネルギーの損失分と原子の励起エネルギーとが一致する．実際に速度のよくそろった低速の電子線を用いて，He 原子との衝突に伴う損失エネルギーを横軸に，散乱電子の計測数を縦軸に取ってスペクトルを得ると，種々の励起状態に対応するピークが観測される．これを**電子エネルギー損失スペクトル**（EELS）という（図 2.10）．

実験から明らかなように，n および L の等しい項どうし（2^1S と 2^3S, 2^1P と 2^3P など）を比べると，一重項よりも三重項の方がエネルギーが低い．Hund は，同じ電子配置によって与えられる各種のスペクトル項について，エネルギーの相対的順序を調べ，次の規則（**Hund の規則**）を見出した．

(1)　スピン多重度が最大の項のエネルギーが最も低い．

(2)　スピン多重度が等しい項が複数あるときは，最大の L をもつ項のエネルギーが最低となる．

(3)　$(n\mathrm{p})^a$ または $(n\mathrm{d})^b$ の型の副殻が完全に満ちていない（$a<6$, $b<10$）とき，収容電子数が最大値の半数以下ならば J が最小の項が最低のエネルギーをもち，半数以上ならば J が最大の項が最低のエネルギーをもつ．

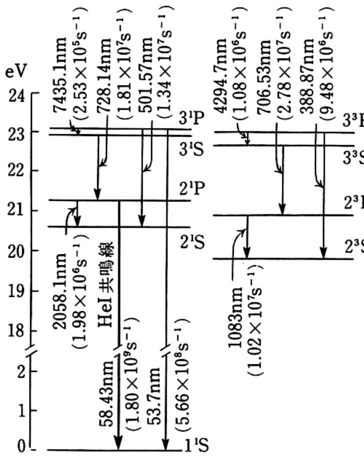


図 2.9　ヘリウムの光学遷移

炭素原子

Hund の規則を確かめる例として炭素原子を取り上げる．C 原子の基底状

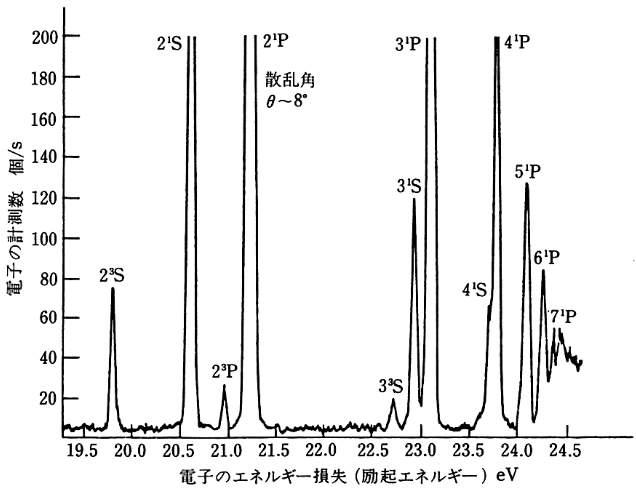


図 2.10　ヘリウムの電子エネルギー損失スペクトル（EELS）

（Edwin N. Lassettre, A. Skerbele, M. A. Dillon and K. J. Ross, *J. Chem. Phys.* **48** (11), 5066-5096 (1968), p. 5071 Fig 3 (b)の一部）

表 2.13　$(np)^2$ の電子配置とスペクトル項

	m: 1	0	−1	$M_L=\sum_i (m_l)_i$	$M_S=\sum_i (m_s)_i$	スペクトル項
(1)	↑↓			2	0	^{1}D
(2)	↑	↑		1	1	^{3}P
(3)	↑	↓		1	0	^{1}D, ^{3}P
(4)	↓	↑		1	0	
(5)	↓	↓		1	−1	^{3}P
(6)	↑		↑	0	1	^{3}P
(7)	↑		↓	0	0	^{1}D, ^{3}P, ^{1}S
(8)		↑↓		0	0	
(9)	↓		↑	0	0	
(10)	↓		↓	0	−1	^{3}P
(11)		↑	↑	−1	1	^{3}P
(12)		↓	↑	−1	0	^{1}D, ^{3}P
(13)		↑	↓	−1	0	
(14)		↓	↓	−1	−1	^{3}P
(15)			↑↓	−2	0	^{1}D

態の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ である．$(1s)^2$ と $(2s)^2$ は副殻が満ちているが，$(2p)^2$ は満ちていないため，その電子配置を 3 種の p 軌道に分けて表わすと，スピンも含めて 15 通りになる（表 2.13）．M_L および M_S に対する $(1s)^2(2s)^2$ からの寄与は 0 になるので，スペクトル項は $(2p)^2$ のみで決まる．したがって，以下の結果は $(np)^2$ の副殻をもつ他のⅣB 族原子にも適用される．$|M_L|$ の最大値は 2 であるから，$L=2$ のスペクトル項が存在し，$M_L=2$, 1, 0, −1, −2 の値をもつ電子配置の各 1 個分がこれに対応する．$M_L=\pm 2$ となるのは (1) と (15) の電子配置のみで，その場合，$M_S=0$ であるから $S=0$ に限られる．したがって，^{1}D 項が，(M_L, M_S) の組，(2, 0), (1, 0), (0, 0), (−1, 0), (−2, 0) によって 1 項存在することがわかる．このほかには $L\geqq 2$ の項はもはや存在しないので，残りの電子配置の中から $|M_L|$ が最大のものを調べると，(2) と (14) では $|M_L|=1, |M_S|=1$ であるから，^{3}P 項の存在が見出される．これに対応する (M_L, M_S) の組は，(1, 1), (1, 0), (1, −1), (0, 1), (0, 0), (0, −1), (−1, 1), (−1, 0), (−1, −1) である．これより，各配置に対応する項を表に加えていくと，(0, 0) の配置を除いて，配置の数と項の数が

一致する．(0, 0) は (7), (8), (9) の3個あるが，上の考察からは^{1}Dと^{3}Pの2項しか対応していない．よって，残る1項は，$L=0, S=0$ に対応する^{1}Sであることがわかる．以上より，C原子の $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ の電子配置からは，^{1}D, ^{3}P, ^{1}S の3項が生じることがわかった．なお，J の値は，D項では $J=2\pm0=2$，S項では $J=0\pm0=0$，P項では $J=1\pm1$ または 1 ± 0 となるから，J の値も考慮して表わすと，$^1D_2$, $^1S_0$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ の各項が得られる．実験によると，エネルギー準位の順序は図2.11のようである．$^3P_0$ が最も安定であるが，その理由はHundの規則(1)と(3)から説明される．また，$^1D_2$ と $^1S_0$ のうち，$^1D_2$ の方が安定であり，これはHundの規則(2)のよい例である．

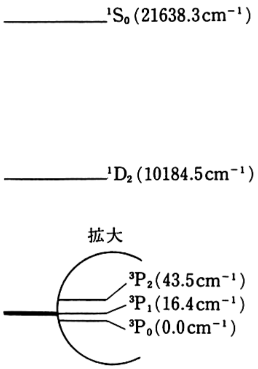


図2.11　炭素原子のエネルギー準位

2章　問　題

［☆］

1.　水素原子のエネルギー準位の表式，$E=-Rhc/n^2$，に含まれる R は？　①気体定数，②動径部分，③ Rydberg 定数，④核と電子の距離

2.　次のうち，水素様原子（水素類似原子）？　① H^-，② H，③ H^+，④ He^{2+}，⑤ He^+，⑥ He，⑦ Li^{2+}，⑧ Li^+，⑨ Li

3.　水素様原子の波動関数 Ψ_{nlm} を区別する量子数 l の名称？　①主量子数，②方位量子数，③磁気量子数，④スピン磁気量子数

4.　主量子数 n が相等しい原子軌道関数の総数？　① n，② $n-1$，③ $n(n+1)$，④ n^2，⑤ n^2-1，⑥ $2n$，⑦ $2n-1$

5.　主量子数が相等しいf軌道の数？　① 1，② 2，③ 3，④ 4，⑤ 5，⑥ 6，⑦ 7，⑧ 8，⑨ 9

6.　次のうち，原子軌道関数の角度部分を表わす名称として正しいもの？　① s_x，② p_{z^2}，③ d_{xy}，④ s_{yz}，⑤ f_{x^2}，⑥ p_y，⑦ f_{xyz}，⑧ d_z

7.　軌道関数の英語名？　① rail，② railway，③ orbit，④ orbital，⑤ cycle，⑥ circle

8. 次のうち，存在しないオービタル？　①1p，②2d，③3s，④4f

9. 次のうち，z軸に関して軸対称性をもつオービタル？　①s，②p_x，③p_y，④p_z，⑤d_{xy}，⑥d_{yz}，⑦d_{zx}，⑧$d_{x^2-y^2}$，⑨d_{z^2}

10. 次のうち，電子の動径分布が核の近くに最も偏っているオービタル？　①1s，②2s，③2p，④3s，⑤3p，⑥3d

11. 原子番号Zの水素様原子の主量子数nに対応するエネルギー準位？
①$RhcZ/n$，②$RhcZ/n^2$，③$RhcZ^2/n$，④$RhcZ^2/n^2$，⑤$-RhcZ/n$，
⑥$-RhcZ/n^2$，⑦$-RhcZ^2/n$，⑧$-RhcZ^2/n^2$

12. 原子番号3の水素様原子の電子数？　①1，②2，③3，④4，⑤5

13. M殻に収容し得る最多電子数？　①2，②3，③5，④8，⑤9，⑥10，⑦16，⑧18，⑨20，⑩32

14. 電子のスピン磁気量子数m_sの取り得る値？　①0，②$\frac{1}{2}$，③$\pm\frac{1}{2}$，④1，⑤± 1，⑥0または$\pm\frac{1}{2}$，⑦0または± 1

15. 電子のスピンを考慮すると，一電子の波動関数Ψの変数には，空間座標x，y，zのほかにスピン座標σも加えられる．

（i）　全座標空間について積分するときの体積要素dqを詳しく書くと？
①$dxdydz$，②$dxdydzd\sigma$，③$dx+dy+dz$，④$dx+dy+dz+d\sigma$

（ii）　非相対論のHamilton演算子に含まれる∇^2（またはΔ）を詳しく書くと？
①$\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial x}$，②$\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial \sigma}$，③$\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$，④$\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{\partial^2}{\partial \sigma^2}$

（iii）　1sオービタルにαスピン（$m_s=\frac{1}{2}$）の電子が入った状態の水素原子の波動関数$\Psi(x, y, z, \sigma)$？　①$\Psi=\phi_{1s}(x, y, z)$，②$\Psi=\phi_{1s}(x, y, z)+\alpha(\sigma)$，③$\Psi=\phi_{1s}(x, y, z)+\frac{1}{2}\alpha(\sigma)$，④$\Psi=\phi_{1s}(x, y, z)\alpha(\sigma)$，⑤$\Psi=\phi_{1s}(x, y, z)\sqrt{\alpha(\sigma)}$

（iv）　スピン座標も考慮した一電子波動関数の名称？　①スピン関数，②スピン軌道関数，③スピンオービタル

16. （i）　同一のオービタルに収容され得る最多電子数？　①1，②2，③3

（ii）　同一のスピンオービタルに収容され得る最多電子数？　①1，②2，③3

17. 次のうち，電子の反対称性ととくに関係しないもの？　①Bohr半径，②Fermi粒子，③Pauliの原理，④Rydbergの公式，⑤Slater行列式

18. 固有X線（特性X線）の波長λと原子番号Zの関係？　①$\lambda^{-1}=K(Z-s)$，②$\lambda=K(Z-s)$，③$\lambda^{-1/2}=K(Z-s)$，④$\lambda^2=K(Z-s)$

19. X線管から放射されるK_α線は，K殻に生じた電子の空席にどの殻の電子が落ち込むときに生じるか？　①K殻，②L殻，③M殻，④N殻，⑤O殻，⑥P殻，⑦Q殻

20. 水素様原子のスペクトル公式？　① $\lambda^{-1}=R(m^{-2}-n^{-2})$，② $\lambda^{-1}=RZ(m^{-2}-n^{-2})$，③ $\lambda^{-1}=RZ^2(m^{-2}-n^{-2})$，④ $\lambda^{-1}=R^2Z(m^{-2}-n^{-2})$，⑤ $\lambda^{-1}=R^2Z^2(m^{-2}-n^{-2})$

21. アルカリ金属原子のスペクトル公式に含まれる項を，量子欠損 $\delta(\delta>0)$ を用いて表わすと？　① $R/(n-\delta)^2$，② $R/(n+\delta)^2$，③ $R/(n\delta)^2$

22. 炭素原子の基底状態を与える電子配置？　①$(2p)^4$，②$(2p)^6$，③$(1s)^2(2p)^2$，④$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$，⑤$(1s)^2(2p)^2(3d)^2$，⑥$(1s)^1(2s)^2(2p)^3$，⑦$(1s)^1(2p)^2(3d)^3$

23. 4d 軌道に収容し得る最多電子数？　① 5，② 7，③ 9，④ 10，⑤ 14，⑥ 18

24. Xe の原子番号？　① 10，② 18，③ 28，④ 32，⑤ 34，⑥ 36，⑦ 50，⑧ 54

25. 下の①～⑩のうち，（i）最大のイオン化エネルギーをもつ原子？　（ii）最小のイオン化エネルギーをもつ原子？　(iii) 最大の電子親和力をもつ原子？　① H，② He，③ Li，④ Be，⑤ F，⑥ Cl，⑦ Xe，⑧ Cs，⑨ Ba，⑩ Au

26. $n=4$，$S=1$，$L=3$，$J=2$ の準位に対応するスペクトル項の記号？　① 3^5P_4，② 2^7P_4，③ 3^3D_4，④ 4^7D_1，⑤ 4^3F_2，⑥ 4^5F_1，⑦ 2^3S_1，⑧ 3^1S_2

27. 水素原子の基底状態のスペクトル項記号？　① 1^1S_0，② $1^1S_{1/2}$，③ $1^2S_{1/2}$，④ 2^1P_0，⑤ $2^2P_{1/2}$，⑥ $2^2P_{3/2}$

28. ヘリウム原子の基底状態を含む電子遷移が許容されるために必要な条件？　① $\Delta S=0$，② $\Delta S=\pm1$，③ $\Delta L=0$，④ $\Delta L=\pm1$，⑤ $\Delta J=0$，⑥ $\Delta J=\pm1$，⑦ $\Delta n=0$，⑧ $\Delta n=\pm1$

29. 次の状態の He 原子のうち，最も寿命の長い励起原子？　① 1^1S_0，② 2^3S_1，③ 2^1S_0，④ 2^3P_1，⑤ 2^1P_1

30. 炭素原子の $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ の電子配置から生じる次のスペクトル項のうち，最低のエネルギーのもの（基底項）？　① 2^1S_0，② 2^3P_0，③ 2^3P_1，④ 2^3P_2，⑤ 2^1D_2

［☆☆］

31. p_z オービタルの角度部分を p_z で表わすとき，極座標で表わされる点 $P(r,\ \theta,\ \varphi)$ が $r=|p_z|$ を満たすという条件のもとで描く図形を求めよ．

32. 水素様原子のエネルギー準位の公式 $E=-\mu Z^2e^4/(8\epsilon_0{}^2h^2n^2)$ から，水素様原子の Rydberg 定数の一般式を求めよ．また，水素原子の Balmer α 線の波長 $\lambda=656.47$ nm を用いて重水素原子および ${}^4_2He^+$ の Balmer α 線の波長を求めよ．

33. 表 2.3 の $R_{n,l}$ が次式（規格直交性の条件）を満たすことを確かめよ．

$$\int_0^\infty R_{n,l}(r)R_{n',l}(r)r^2dr=\delta_{nn'}$$

34. 水素原子の波動関数 Ψ_{1s}，Ψ_{2s}，Ψ_{2p_z} について，以下の問に答えよ．

（i）　具体形を極座標（r，θ，φ）の関数として示せ．

（ii）　規格化されていることを確かめよ．

（iii）　たがいに直交することを示せ．

35. 水素原子の 1s 軌道について，以下の問に答えよ．

(i) 動径分布関数 $D(r)$ を求めよ.

(ii) $D(r)$ が最大となる距離 r を求めよ.

(iii) $\int_0^\infty D(r)\,dr=1$ となることを確かめよ.

(iv) $\Psi_{1s}(x, y, z)$ の値を x 軸上の点についてプロットせよ.

36. 水素原子の $2p_z$ 軌道の等高線図（$z-x$ 面）を描け.

37. 水素原子の $|\Psi_{2s}|$ の等高線図（$x-y$ 面）を描け.

38. 水素原子の $2p_x$ 軌道関数の具体形を示し，Schrödinger 方程式を満たすことを確かめよ.

39. ヘリウム原子の Hamilton 演算子を書け.

40. 水素原子のイオン化エネルギーが 13.598 eV であるとすると，He^+ から電子1個を取り去って He^{2+} にするために要するエネルギーはいくらか.

41. 数式中に $\hbar^2$ や $e^2/(4\pi\epsilon_0)$ が何度も出てくるとわずらわしい．そこで便宜上，次の**原子単位系**が用いられることがある.

$$(\text{質量の単位}) = (\text{電子の質量 } m)$$
$$(\text{長さの単位}) = (\text{Bohr 半径 } a_B)$$
$$(\text{エネルギーの単位}) = e^2/(4\pi\epsilon_0 a_B)$$

このようにすると，原子単位系では次の(i)(ii)が成り立つことを示せ.

(i) $e^2/(4\pi\epsilon_0)=1$　　(ii) $\hbar=1$

42. 1個の Slater 行列式で表わされる波動関数について，同じスピンをもつ電子が同じ位置座標に存在する確率は0になることを示せ.

43. 規格直交系を構成するスピンオービタルの集合 $\{\psi_i\}$ から，同じ次数の異なる Slater 行列式 Ψ_a および Ψ_b を作ると，次式が成り立つことを示せ.

$$\int \Psi_a^* \Psi_b dq = \pm 1 \text{ または } 0$$

44. 多電子原子のスピンオービタル $\Psi_{nlmm_s}(x, y, z, \sigma)$ は，一電子軌道関数 $\phi_{nlm}(x, y, z)$ とスピン関数 $\gamma_{m_s}(\sigma)$ を用いて次のように表わされる.

$$\Psi_{nlmm_s}(x, y, z, \sigma) = \phi_{nlm}(x, y, z)\gamma_{m_s}(\sigma)$$

(i) H^- の基底状態の行列式波動関数を組み立てよ.

(ii) He の基底状態の行列式波動関数を組み立てよ.

45. 1次元の箱の中に2個の電子が入っている系について，以下の問に答えよ.

(i) Schrödinger 方程式を書け.

(ii) 電子間相互作用を無視して Schrödinger 方程式を解け.

(iii) (ii)の解を用いて反対称化規則に従う基底状態の波動関数を組み立てよ.

46. Moseley の公式 (2.49) (2.50) を用いて銅 ($_{29}Cu$) の K_α 線の波長を求めよ.

47. $_{47}Ag$, $_{79}Au$ の L_{α_1} 線の波長はそれぞれ，4.154×10^{-10} m および 1.277×10^{-10} m である．Hf の L_{α_1} 線の波長 1.569×10^{-10} m を用いて Hf の原子番号を決定せよ.

48. 原子番号 Z の固有 X 線の波長 λ が，公式 $\lambda^{-1}=R(Z-s)^2(m^{-2}-n^{-2})$ に従うと仮定し，Moseley の公式 $\lambda^{-1/2}=K(Z-s)$ と比較して，K_α 線および L_α 線がそ

れぞれどのような遷移によるかを決定せよ．ただし，

（i） K_α 線 $K = 2868\,\mathrm{m}^{-1/2}$，$s = 1$

（ii） L_α 線 $K = 1237\,\mathrm{m}^{-1/2}$，$s = 7.4$

49. 下の指示に従って，アルカリ金属原子のイオン化エネルギーを求めよ．

（i）表2.6の量子欠損の値を用いよ． （ii）p. 59脚注の系列端波長を用いよ．

50. Liの低温蒸気の吸収スペクトルには，主系列 $n\mathrm{P}\leftarrow 2\mathrm{S}$（$n=2, 3, 4, \cdots$）のみが明瞭に観測される．また，Liの炎光や放電による発光スペクトルには，$n\mathrm{P}\rightarrow 2\mathrm{S}$ 遷移は観測されるが $n\mathrm{P}\rightarrow 1\mathrm{S}$ 遷移はみられない．これらの事実から，Li原子の基底状態の電子配置についてどのようなことがわかるか．

51. 多電子原子の電子エネルギー準位は，主量子数 n のみならず，方位量子数 l にも依存し，n が等しければ l が小さいほど安定である．その理由を，静電しゃへい効果を考慮し，量子欠損の大小と関連づけて説明せよ．

52. W. J. Wisewesserによると，「原子の電子配置を構成する軌道の優先順位は，$(n+l)$ の小さい順になり，$(n+l)$ が等しいときには n の小さい方が先になる．」という．この規則に従って，軌道の順序を $(n+l)=7$ まで調べよ．

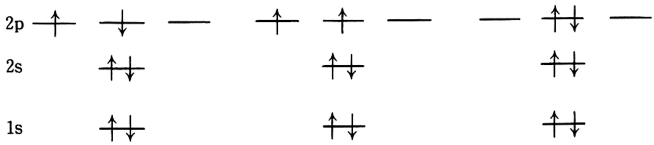
53. 周期表のIB族において，Cu，Ag，Auの次に位置すると予想される未知元素の原子番号および電子配置を推定せよ．

54. 安定な電子配置に関する**Hundの規則**は次のように表現されることもある．「同じエネルギー準位のオービタルに複数の電子が入るときは，同じ向きのスピンをもつ電子数が最大になる電子配置が最も安定である．」

これについて以下の問に答えよ．

（i） この規則の根拠と欠点について述べよ．

（ii） この規則に従う炭素原子の電子配置を次の(イ)～(ハ)の中から選べ．



（イ） （ロ） （ハ）

55. 水素原子およびその陰イオンを多量に含む太陽の大気中では，**光分離反応**とよばれる次の反応 $\mathrm{H}^- + h\nu \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{e}^-$ が活発に起こっている．この反応の限界波長が1648 nmであることを用いて，H原子の電子親和力を計算せよ．

56. 次の2種の電荷移動反応のうちどちらが起こりやすいか，イオン化エネルギーおよび電子親和力の大小に基づいて論ぜよ．

(1) $\mathrm{X}+\mathrm{Y} \rightarrow \mathrm{X}^+ + \mathrm{Y}^-$

(2) $\mathrm{X}+\mathrm{Y} \rightarrow \mathrm{X}^- + \mathrm{Y}^+$

57. 図2.7の水素原子のエネルギー準位について，以下の問に答えよ．

（i） 式 (2.62) の選択則から禁止される遷移を示せ．

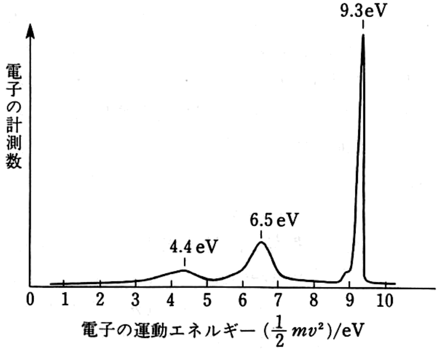
（ii） 準安定で寿命の長い準位はどれか．また，その理由を述べよ．

58. 水素原子の 4f 軌道に電子が励起された状態のスペクトル項記号を求めよ．

59. ナトリウム原子のエネルギー準位図を示せ．

60. Li および Li^+ のエネルギー準位図を示せ．

61. ヘリウムの準安定原子 He* を分子 M に当てると次の型のイオン化反応（Penning イオン化）$He^* + M \rightarrow He(1^1S) + M^+ + e^-$ が起こる．He* として 2^3S 状態 (19.82 eV) の準安定原子を用い，H_2S 分子との反応で生じた電子の運動エネルギー（$\frac{1}{2}mv^2$）を分析したところ，図のようなスペクトル（Penning 電子スペクトル）が得られた．



これから，H_2S 分子のイオン化エネルギーを求めよ．

［☆☆☆］

62. ふつうの光学遷移の確率は，**遷移モーメント**とよばれるベクトル $\boldsymbol{m}=(m_x, m_y, m_z)$ によって決まり，$|\boldsymbol{m}|^2$ に比例する．状態 Ψ_i と Ψ_j の間の遷移モーメントの各成分は次式で与えられる．

$$m_x = \iiint \Psi_i^*(-ex)\Psi_j \, dxdydz$$
$$m_y = \iiint \Psi_i^*(-ey)\Psi_j \, dxdydz$$
$$m_z = \iiint \Psi_i^*(-ez)\Psi_j \, dxdydz$$

水素原子の光学遷移について，以下の問に答えよ．

（i） 1s と 2s の状態間の遷移は，$m_x=m_y=m_z=0$ となり，禁制遷移であることを示せ．

（ii） 1s と 2p の状態間の遷移は許容遷移であること，すなわち，$|\boldsymbol{m}| \neq 0$ であることを示せ．

63. 一電子のスピン関数 $\alpha(\sigma)$，$\beta(\sigma)$ を用いて，二電子のスピン関数 $\Gamma_i(\sigma_1, \sigma_2)$ ($i=1\sim4$) を以下のように定義する．これらについて，下の問に答えよ．

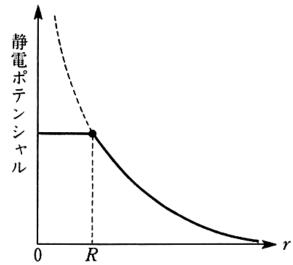
$$\Gamma_1 = \{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)\}/\sqrt{2}$$
$$\Gamma_2 = \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$$
$$\Gamma_3 = \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$$
$$\Gamma_4 = \{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)\}/\sqrt{2}$$

（i） $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ が規格直交条件を満たすことを確かめよ．

（ii） それぞれの Γ_i が，二電子の合成スピン角運動量演算子 $\hat{S}$ の成分 $\hat{S}_z$ の固有関数になっていることを示せ．

(iii)　各 Γ_i が $\hat{S}^2$ の固有関数にもなっていることを示せ．

64.　静電磁気学によると，半径 R の球面上に一様に分布した電荷に基づくポテンシャルは右図のようになる．球の内側ではポテンシャルが一定で電場は 0 になるため，球の内側の荷電粒子には力が働かない．球の外側の荷電粒子に対しては，球面上の電荷がすべて球の中心に集中したときと同じポテンシャルと電場が与えられる．



これに基づけば，Moseley の公式に含まれるしゃへい定数 s の値は，遷移に関係する電子よりも核に近い部分に存在する電子の数にほぼ等しいと考えられる．以下の問に答えよ．ただし，$s(\mathrm{K}_\alpha)=1$, $s(\mathrm{L}_\alpha)=7.4$ とする．

(i)　K_α 線の放射後に，$n=1$(K 殻）の準位に存在する電子の数は何個か．

(ii)　L_α 線の放射後に，$n=2$(L 殻）および $n=1$ の準位に存在する電子の総数は全部で何個か．

(iii)　K_α 線や L_α 線と比べて，Moseley の公式の定数 K の値は等しく，s の値は $s+1$ となるような固有 X 線の系列は知られていない．(i)(ii)と合わせて，これから，どのようなことがわかるか．

(iv)　$n=1$, $n=2$ の各準位に対応するオービタルの数が n^2 であることを用い，(i)～(iii)に基づいて，各オービタルに何個まで電子が入り得るか，検討せよ．

65.　原子のしゃへい定数 s は，次の規則 1～5 により，簡便に計算される．これを利用して下の問(i)～(v)に答えよ．

(規則 1)　原子中の各電子 i に対するしゃへい定数 s_i は，他の電子 j によって及ぼされるしゃへい効果 s_{ij} の総和として与えられる．

$$s_i = \sum_j s_{ij} \quad (\text{和から } j=i \text{ は除く})$$

(規則 2)　原子中の電子を下記の丸カッコの群に分け，左から右へと相対的に原子の外側に位置すると考える．

(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p), (5d)

(規則 3)　電子 i と比べて外側の群に属す電子 j については，$s_{ij}=0$

(規則 4)　電子 i と同じ群に属す電子 j については，$s_{ij}=1/3$

(規則 5)　電子 i と比べて内側の群に属す電子 j については，$s_{ij}=1$

(i)　周期表の H 原子から Ar 原子までの各原子につき，最外殻の電子に対するしゃへい定数の値を求めよ．

(ii)　(i)の結果から有効核電荷を求め，イオン化エネルギーの周期性を説明せよ．

(iii)　(i)と同じ範囲の原子について，一価陰イオンに相当する電子配置を考

え，その最外殻電子に対するしゃへい定数の値を求めよ．

(iv)　(iii)の結果に基づき，電子親和力の周期性について説明せよ．

(v)　上の規則1～5の意味を，それぞれ考察せよ．

66.　アルカリ金属原子のスペクトル公式 (2.54) および表2.5～2.6を参照して，以下の問に答えよ．

(i)　Naの輝線および吸収スペクトルにみられるD線 (589.592 nm，588.995 nm) はどのような項間の遷移か推定せよ．

(ii)　スペクトル項に対応するエネルギー準位の高低の順序を検討せよ．

67.　アルカリ金属原子のスペクトルについて，表2.5～2.6を参照し，以下の問に答えよ．

(i)　項のS，P，D，Fは方位量子数 l と関係づけられる．対応関係を推論せよ．

(ii)　(i)の結果を用い，l の変化とスペクトル線系列の有無の関係を検討せよ．

68.　次の(i)～(iii)について，**交換子** $[\hat{A}, \hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ を計算し，交換関係を調べよ．

(i)　$[\hat{\boldsymbol{l}}, \hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}]$　ただし，$\hat{\boldsymbol{l}}$，$\hat{\boldsymbol{s}}$ は一電子の軌道角運動量およびスピンの演算子．

(ii)　$[\hat{\boldsymbol{l}}, \hat{H}]$　ただし，$\hat{H}$ は $\hat{H}_{\mathrm{so}}=\lambda\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}$ を補正項として含む一電子のHamilton演算子．

(iii)　$[\hat{\boldsymbol{j}}, \hat{H}]$　ただし，$\hat{\boldsymbol{j}}=\hat{\boldsymbol{l}}+\hat{\boldsymbol{s}}$，$\hat{H}$ は(ii)と同じ．

(注) 交換子の定義式に含まれる $\hat{A}$，$\hat{B}$ はベクトル量でもスカラー量でも，どちらでもよい．一方のみがベクトル量のときは，ベクトルの各成分についての交換子をまとめて表わしたものとなる．

69.　原子の副殻の電子配置は一般に $(nl)^{\alpha}$ の形に表わされる．

(i)　$(1s)^2$，$(2p)^6$，$(3d)^{10}$ のように副殻が満ちた電子配置については，$S=0$，$L=0$，となることを示せ．

(ii)　$(nl)^{\alpha}$ と $(nl)^{4l+2-\alpha}$ とは同じ組の項を与えることを示せ．ただし，カッコ内の l は方位量子数が l の軌道を表わし，α は1から $4l+1$ までの自然数とする．

70.　スピン軌道相互作用 $\hat{H}_{\mathrm{so}}$ が無視できる場合，原子のエネルギー準位は L と S だけで分類される．$\hat{H}_{\mathrm{so}}$ が無視できなくなると，L と S が等しい項 (**LS項**) に対応する準位の縮重は解け，J の異なる準位は互いに分裂する．L，S が等しく J が1だけ異なる準位の間隔は，次の公式(**Landé の間隔則**)で表わされることを示せ．

$$\Delta E(J, J-1) = \lambda\hbar^2 J$$

ただし，各準位に対応する波動関数は，$\hat{\boldsymbol{J}}^2$，$\hat{J}_z$ のほか，$\hat{\boldsymbol{S}}^2$，$\hat{\boldsymbol{L}}^2$ の固有関数でもあるものとみなし，$\hat{H}_{\mathrm{so}}=\lambda\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ と書けるものとする．

71.　量子数 n，l，m_l，m_s で指定されるスピン軌道 $\psi_{nlm_lm_s}=\phi_{nlm_l}(x, y, z)\gamma_{m_s}(\sigma)$

を用いて組み立てられる行列式波動関数 Ψ について，以下の式を導け．

$$\hat{L}_z\Psi = \sum_i (m_l)_i\hbar\Psi,\quad \hat{S}_z\Psi = \sum_i (m_s)_i\hbar\Psi$$

72. 次の（i）〜（iv）の各電子配置から生じるスペクトル項を求め，対応するエネルギー準位の高低の順序を調べよ．

（i）　Ne^+ の電子配置　$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$

（ii）　N 原子の電子配置　$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$

（iii）　C 原子の励起電子配置　$(1s)^2(2s)^2(2p)^1(3p)^1$

（iv）　$(nd)^2$

73. He 原子のビームに 50 eV 以上の電子衝撃を加えると，電子エネルギー損失スペクトル（図 2.10）に見られるように，いろいろな状態に励起された He 原子ができる．これについて以下の問に答えよ．

（i）　励起原子をビームとして取り出そうとすると，2^1S，2^3S 以外は難しい．何故か．

（ii）　2^1S と 2^3S が混在するビームから一方を除去し，どちらか一方のみを含む励起原子ビームを取り出す方法を考案せよ．

74. ヘリウム放電管から放射される強力な紫外線 58.43 nm（$2^1P \rightarrow 1^1S$ 遷移，21.22 eV）を気体試料 M に当てると，次のような**光イオン化**反応が起こる．

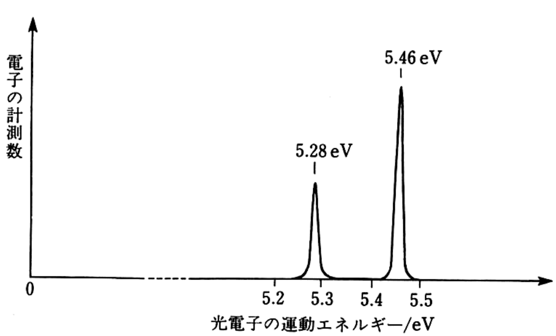
$$h\nu(21.22\,\mathrm{eV}) + M \longrightarrow M^+ + e^-$$

試料 M としてアルゴン Ar を用い，放出された電子の運動エネルギーを分析したところ，図のようなスペクトル（He I 共鳴線による Ar の紫外光電子スペクトル）が得られた．これについて以下の問に答えよ．

（i）　アルゴンのイオン化エネルギーはいくらか．

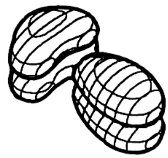
（ii）　各ピークは，Ar^+ の電子配置から生じる基底項が，スピン軌道相互作用で分かれたものに相当する．各ピークに対応するスペクトル項を求めよ．

（iii）　二つのピークの強度比（ピークの面積比）を調べ，理由を検討せよ．



アルゴンの紫外光電子スペクトル

3
量子論の応用——方法論



3.1　変分法と SCF オービタル

変 分 原 理

Schrödinger 方程式が解析的に解かれる例は特殊な場合に限られるため，一般には近似解法が用いられる．有力な近似解法の 1 つに**変分法**があり，その基礎となるのが次の**変分原理**である．

変分原理　$\hat{H}\Psi=E\Psi$ の最小固有値 E_0 と，任意の関数 φ を用いて計算される量 $\varepsilon[\varphi]=\int\varphi^*\hat{H}\varphi dq\Big/\int\varphi^*\varphi dq$[a] とを比べると，$\varphi$ が E_0 に属す固有関数ならば両者は等しく，それ以外ならば $\varepsilon[\varphi]$ は E_0 よりも大きい．

$$\varepsilon[\varphi] \geqq E_0 \tag{3.1}$$

証明：$\hat{H}\varphi=E_0\varphi$ ならば $\varepsilon[\varphi]=E_0$．一般には，φ は $\hat{\boldsymbol{H}}$ の固有関数の集合 $\{\Psi_i\}$ を用いて展開され，$\varphi=\sum_i c_i\Psi_i$．これを $\varepsilon[\varphi]$ の定義式に代入し，$\hat{H}\Psi_i=E_i\Psi_i$ および $\{\Psi_i\}$ の直交性を用いると，

$$\begin{aligned}\varepsilon[\varphi] &= \sum_i\sum_j c_i{}^* c_j\int\Psi_i{}^*\hat{H}\Psi_j dq\Big/\sum_i\sum_j c_i{}^* c_j\int\Psi_i{}^*\Psi_j dq\\ &= \sum_i|c_i|^2\int|\Psi|^2 dq E_i\Big/\sum_i|c_i|^2\int|\Psi|^2 dq.\end{aligned}$$

E_0 は最小固有値であるから，$E_i\geqq E_0$．よって，$\varepsilon[\varphi]\geqq E_0$．証明終．

---

a)　変分法の創始者の名にちなんで，$\varepsilon[\varphi]$ を Rayleigh 比という．$\varepsilon[\varphi]$ は，$\hat{H}$ の期待値またはその近似値を表わすため，便宜上，φ によるエネルギー期待値ともよばれる．$\varepsilon[\varphi]$ が停留値をとるための条件として，逆に $\hat{H}\varphi=E\varphi$ が導かれる．

変分原理によって，任意の一価有限連続な関数の集合 $\{\varphi_i\}$ の中から，基底状態の波動関数を選び出す指針が与えられる．すなわち，φ_i による $\hat{H}$ の期待値 $\varepsilon[\varphi_i]$ を最小にする φ_i を選べばよい．

Ritz の変分法

ありとあらゆる関数 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_{9999}, \cdots$ について，それぞれ $\varepsilon[\varphi_i]$ を計算し，最小値を与える φ_i を見つけようとしても，すべてを尽くすことは不可能であるから，現実には無理な話である．有限回の試行で中断し，その中の最小値で妥協すると，よほど運がよくない限り，満足な結果は得られない．

n 個の線型独立な関数 ϕ_1 から ϕ_n まですべて試し，しかもそれらの任意の線型結合 $\varphi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n$ についてもすべて試したことに相当する結果を与える方法がある．すなわち，線型結合の係数の集合 $\{c_i\}$ を，$\varepsilon[\varphi]$ が最小になるように決める．これを，**Ritz の変分法**（1909 年）という．まず $\varepsilon[\varphi]$ を計算すると，

$$\varepsilon[\varphi] = \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j \Big/ \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j \tag{3.2}$$

ここで，H_{ij} と S_{ij} は次の積分で与えられ，n 行 n 列の行列，$\boldsymbol{H}$ および $\boldsymbol{S}$ の行列要素とみなされる．S_{ij} は ϕ_i と ϕ_j の**重なり積分**とよばれる．

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dq, \qquad S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dq \tag{3.3}$$

$\{c_i\}$ の変化に対し，$\varepsilon[\varphi]$ が極値をとる条件より，次式が得られる[a]．

$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0 \qquad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{3.4}$$

式 (3.4) は $\{c_j\}$ を未知数とする連立方程式とみなされる．c_1 から c_n まですべて 0 ならば解になるが，これは恒等的に $\varphi = 0$ を導くので，物理的に意味がない．すべてが 0 ではない解が得られるためには，式 (3.4) の連立方程式の係数 $A_{ij} = H_{ij} - \varepsilon S_{ij}$ を要素とする行列 $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{H} - \varepsilon \boldsymbol{S}$ の行列式の値が 0 でなければならない．

---

a)　$\partial\varepsilon/\partial c_i^* = 0$ より，式 (3.4) が，$\partial\varepsilon/\partial c_i = 0$ より，$\sum_j c_j^*(H_{ji} - \varepsilon S_{ji}) = 0$ が得られる．これらの 2 式は等価であることが示される．$\hat{H}$ の Hermite 性より，$H_{ij} = H_{ji}^*$．また，$S_{ij} = S_{ji}^*$（定義式の複素共役より自明）となるから，$\varepsilon^* = \varepsilon$（式 (3.2) の複素共役より導かれる）．よって 2 式は相互に他方の複素共役な式に過ぎない．なお，$A_{ij} = A_{ji}^*$ となる行列 $\boldsymbol{A}$ は **Hermite 行列**とよばれる．$\boldsymbol{H}$ も $\boldsymbol{S}$ も Hermite 行列である．

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon S_{11} & H_{12}-\varepsilon S_{12} & \cdots & H_{1n}-\varepsilon S_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1}-\varepsilon S_{n1} & H_{n2}-\varepsilon S_{n2} & \cdots & H_{nn}-\varepsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \qquad (3.5)$$

これは，**永年方程式**とよばれ，次のようにも書かれる．

$$|\boldsymbol{H}-\varepsilon\boldsymbol{S}|=0 \quad \text{または} \quad |H_{ij}-\varepsilon S_{ij}|=0$$

永年方程式は，ε に関する n 次方程式であり，重根も含めて n 個の実根 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_n (\varepsilon_i \leqq \varepsilon_{i+1})$ をもつ．最小根 ε_1 は，線型結合 φ のあらゆる可能性の中から，基底状態のエネルギーとして与えられる最良の（最も真の値に近い）ものである．ここで，真のエネルギー固有値を，最小のものを E_1 とし，$E_i \leqq E_{i+1}$ となるように順序づけると，Ritz の変分法で求められる $\varepsilon_1 \sim \varepsilon_n$ の値は，次式を満たすことが示される．

$$E_i \leqq \varepsilon_i \qquad (i=1, 2, \cdots, n) \qquad (3.6)$$

$\varepsilon_i (i \geqq 2)$ の値は，励起状態のエネルギーの近似値となる．

各 ε_i に対応する近似波動関数 φ_i は，$\{c_j\}$ に関する連立方程式（3.4）の ε に ε_i の値を代入して解くことにより，決定される．ただし，その際には次の規格化条件も考慮する．

$$\int \varphi_i^* \varphi_i dq = \sum_k \sum_j c_k^* c_j S_{kj} = 1 \qquad (3.7)$$

Ritz の変分法の実際上の手順を以下にまとめておこう．

<u>H_{ij}, S_{ij} の計算</u>　式（3.3）の積分を行う．計算機を用いる場合は，関数群 $\{\phi_i\}$ の種類に応じて積分プログラムを用意する．

<u>ε と c の計算</u>　ε は式（3.5）より，c は式（3.4）と式（3.7）より求める．この問題は，「Hermite 行列の対角化」という数学の問題と同等であり，固有値 ε と固有ベクトル $\{c_j\}$ を求める計算機プログラムが各種開発されている[a]ので，目的に応じて利用する．

---

a）$\boldsymbol{S}$ の非対角要素 $S_{ij} (i \neq j)$ がすべて 0 ならば，すなわち，$\{\phi_i\}$ が直交系をなす場合には，Jacobi 法か Householder 法が利用できる．$\boldsymbol{S}$ の非対角要素に 0 でないものがあるときには，Cholesky 法を用いるか，または，$\{\phi_i\}$ から直交系 $\{\phi_i'\}$ を作り，$\{\phi_i'\}$ に対する固有値問題を上述の方法で解く（付録 B，問 46，問 47 参照）．

Hartree-Fock 法

一電子の関数の集合 $\{\psi_i\}$ を用いて多電子系の波動関数を組み立てる問題に，変分法を最初に適用したのは Hartree (1928 年) である．彼は ψ_i の単純積波動関数を用いて，$\{\psi_i\}$ を決める式を導いた．Fock (1930 年) はさらに電子の反対称性を考慮し，より合理的に $\{\psi_i\}$ を定める微積分方程式を得た．これが，**Hartree-Fock 法**であり，多電子系の問題を扱うときの基礎となる．

n 電子系の $\hat{H}$ は，電子の運動に注目すると，i 番目の電子座標のみを含む**一電子演算子** $\hat{h}(i)$ と，i 番目と j 番目の電子座標に依存する**二電子演算子** $\hat{g}(i,j)$ を用いて，一般に，次のように書かれる[a)]．

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n} \hat{h}(i) + \sum_{i>j}^{n} \hat{g}(i,j) \tag{3.8}$$

規格直交条件を満たす $\{\psi_i\}$ を用いて組み立てた行列式波動関数 $\Psi = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_n|$ による $\hat{H}$ の期待値が最小となるように変分法を適用すると，一電子関数の集合 $\{\psi_i\}$ が満たすべき方程式として，次の **Hartree-Fock 方程式**が与えられる．

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \qquad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{3.9}$$

ここで，$\hat{F}$ を **Fock 演算子**という．ψ_i は $\hat{F}$ の固有関数であり，これに対応する固有値 ϵ_i は**軌道エネルギー**とよばれる．i 番目の電子の座標を i と略記すると，$\hat{F}(i)$ は任意の一電子関数 $\varphi(i)$ に作用する次のような一電子演算子である．

$$\hat{F}(i)\varphi(i) = \hat{h}(i)\varphi(i) + \sum_{k=1}^{n}\int\psi_k^*(j)\,\hat{g}(i,j)\,\psi_k(j)\,dq_j\varphi(i) - \sum_{k=1}^{n}\int\psi_k^*(j)\,\hat{g}(i,j)\,\varphi(j)\,dq_j\psi_k(i) \tag{3.10}$$

ここで，右辺の和は行列式波動関数に使われる ψ_1 から ψ_n までについてとられるが，エネルギーをできるだけ低くする制約があるため，軌道エネルギー ϵ_i の値が小さいものから順に，n 番目までを，$\psi_1 \sim \psi_n$ とする．$\hat{F}$ には，電子

---

a)　原子番号 Z の原子の場合，各演算子の内容は次のようになる（式 (2.23) 参照）．

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}, \quad \hat{g}(i,j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

式 (3.8) は多原子分子にも適用される (p. 109, 127 参照)．その場合は電子座標を含まない付加項が現われるが，電子の運動に注目する限り，省略して構わない．

間相互作用に由来する二電子演算子 $\hat{g}$ が含まれているが，電子座標 j について $\psi_j^*(k)$ などの重み付きで積分されている（式 (2.30) の平均ポテンシャル項 $\hat{u}$ に相当する）ため，全体として一電子演算子になる．その固有方程式である Hartree-Fock 方程式 (3.9) は，式 (2.24) と形式上は似ているが，$\hat{F}$ の中に求めるべき $\{\psi_i\}$ が含まれるため，これを解析的に解くことは非常に困難で，ほとんど不可能に近い．しかし，解が存在しないというわけではないので，諦めるのは早計である．このような場合には，**逐次近似**の方法[a]を用いるとよい．まず，あらかじめ真の解の近似 $\{\psi_i^\circ\}$ が与えられたとしよう．これを式 (3.10) に含まれる $\{\psi_i\}$ の代りに用いることにより，$\hat{F}$ の近似 $\hat{F}^\circ$ が定まるから，$\hat{F}^\circ$ の固有方程式 $\hat{F}^\circ\psi=\epsilon\psi$ を考えると，問題はずっと簡単になる．これを解いて次の近似解 $\{\psi_i^1\}$ を求め，その結果を利用して $\hat{F}$ の新しい近似 $\hat{F}^1$ を定める．以下，同様の手順を繰返すことにより，$\hat{F}^k\psi=\epsilon\psi$ を解くために用いた $\{\psi_i^k\}$ と，解いた結果得られる $\{\psi_i^{k+1}\}$ とが事実上一致すると，論理的に自己矛盾のない (self-consistent) 状態に到達する（このとき，$\hat{F}$ に含まれる電子間相互作用に由来する部分を，self-consistent field，または，SCF とよぶ）．この手順による解法を **SCF 法**といい，得られた解を **SCF 解**という．なお，通常の SCF 法では，一電子関数として次の形のスピン軌道関数を用いる．

$$\psi_i(q_i) = \phi_i(\boldsymbol{r}_i)\alpha(\sigma_i) \qquad \text{または} \qquad \psi_i(q_i) = \phi_i(\boldsymbol{r}_i)\beta(\sigma_i) \quad (3.11)$$

SCF 解から得られる $\{\phi_i\}$ は，**Hartree-Fock オービタル**または **SCF オービタル**とよばれる．

Roothaan の SCF 法

Hartree-Fock の SCF 法は，解の形の予想がつかないような複雑な系には適用が難しく，実際に用いられるのは，原子や二原子分子などの単純な系に限られている．そこで，もっと能率よく SCF 解を求める方法が望まれる．Roothaan (1951 年) は，求めるオービタル $\{\phi_i\}$ の形を特定の関数群 $\chi_1 \sim \chi_N$ の線型結合に限定し，

---

a) 近似解を適当に与えてから，逐次に解の精度を改良していく方法．方程式 $f(x)=0$ の実根を求めるのに，$f'(x)$ を利用する Newton の反復法などがある．

$$\phi_i = \sum_{p=1}^{N} C_{pi}\chi_p \tag{3.12}$$

その枠組の中で最良の解を定める方程式を，変分法に基づいて導いた．

ここでは基底状態が一重項状態となる系（**閉殻系**）を取り上げ，基底状態の波動関数の近似として，α スピンと β スピンの電子が n 個ずつ含まれる行列式波動関数 Ψ を組み立てる[a]．式（3.11）の形のスピン軌道関数を用いると，$\psi_1 = \phi_1\alpha$, $\psi_2 = \phi_1\beta$, $\psi_3 = \phi_2\alpha$, $\cdots$, $\psi_{2n} = \phi_n\beta$ となり，Ψ は次のようになる．

$$\Psi = |\phi_1(1)\alpha(1) \quad \phi_1(2)\beta(2) \quad \cdots \quad \phi_n(2n)\beta(2n)| \tag{3.13}$$

この Ψ によるエネルギー期待値が最小となるように，$\{\phi_i\}$ が規格直交系をなすという条件の下で，式（3.12）の係数 $\{C_{pi}\}$ を定める方程式を求めると，次式が得られる．

$$\sum_{q=1}^{N} (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \qquad (i = 1, 2, \cdots, N)\,(q = 1, 2, \cdots, N) \tag{3.14}$$

ここで，F_{pq} と S_{pq} は以下の積分で与えられ，それぞれ，N 行 N 列の行列，$\boldsymbol{F}$ および $\boldsymbol{S}$ の行列要素とみなされる．$\boldsymbol{F}$ は **Fock 行列**とよばれる．

$$F_{pq} = \int \chi_p^*(\boldsymbol{r})\hat{F}\chi_q(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}, \qquad S_{pq} = \int \chi_p^*(\boldsymbol{r})\chi_q(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} \tag{3.15}$$

ここで $\boldsymbol{r}$ は空間座標（x, y, z）を表わし，$d\boldsymbol{r} = dxdydz$ である．S_{pq} は χ_p と χ_q の重なり積分である．$\hat{F}$ は Fock 演算子であり，電子座標 $\boldsymbol{r}_i (i=1\sim N)$ を含む任意のオービタル $\phi(i)$ に作用させると，次のようになる．

$$\hat{F}\phi(i) = \hat{h}(i)\phi(i) + \sum_{k=1}^{n} 2\int \phi_k^*(j)\,\hat{g}(i,j)\,\phi_k(j)\,d\boldsymbol{r}_j\phi(i) - \sum_{k=1}^{n}\int \phi_k^*(j)\,\hat{g}(i,j)\,\phi(j)\,d\boldsymbol{r}_j\phi_k(i) \tag{3.16}$$

ここで，右辺の和は行列式波動関数に使われる ϕ_1 から ϕ_n までについてとられる．

式（3.14）は $\{C_{pi}\}$ に関する連立方程式であるが，$\hat{F}$ に $\{\phi_i\}$ が含まれ，$\{\phi_i\}$ に $\{C_{pi}\}$ が含まれるため，容易に解けない．そこで Hartree-Fock 法と同様

a）　この場合，関数群の数 N と各スピンの電子数 n の間には，$N \geqq n$ の制約がある．なお，多重項が基底状態となる系（開殻系）については，α スピンと β スピンの電子数が異なる電子配置を考慮する必要が生じるが，そのような場合にも，Roothaan の SCF 法を拡張することが可能である．

に，SCFの手順を採用する．まず$\{C_{pi}\}$を仮定して式(3.12)により$\{\phi_i\}$を組み立て，これを用いて式(3.16)，(3.15)からF_{pq}を求める．これを式(3.14)に代入すると，$\{C_{pi}\}$の連立1次方程式になるため，Ritzの変分法のときと同様に，次の永年方程式を解く問題に帰着する．

$$|F_{pq}-\epsilon S_{pq}|=0 \tag{3.17}$$

これはϵに関するN次方程式であり，N個の実根$\epsilon_1, \epsilon_2, \cdots, \epsilon_N\ (\epsilon_i \leqq \epsilon_{i+1})$をもつ．すなわち，各オービタル$\phi_i$に対応する軌道エネルギー$\epsilon_i$が永年方程式の解として得られる．各$\epsilon_i$に対応する$\phi_i$を定めるためには$\{C_{pi}\}$を求めなければならないが，その手続きはRitzの変分法の場合と同じである．新しい近似解$\{\epsilon_i\}\{C_{pi}\}$が得られたら，ふたたびF_{pq}を定め，以下同様の手順をSCFの状態になるまで繰返す．なお，式(3.16)の和は，エネルギーを最小にする制約上，軌道エネルギーの低い順にn番目までとるようにする．このようにして$\{\epsilon_i\}\{\phi_i\}$を定める方法を**RoothaanのSCF法**という．

種々の電子配置

RoothaanのSCF法などによって，オービタル$\{\phi_i\}$が求められたならば，それを用いて，種々の電子配置の**行列式配置関数**Φが組み立てられる．例として，2種類のオービタルϕ_a, ϕ_bに2個の電子を収容する電子配置を考えると，

$$\Phi_1=|\phi_a(1)\alpha(1) \quad \phi_a(2)\beta(2)|, \quad \Phi_2=|\phi_b(1)\alpha(1) \quad \phi_b(2)\beta(2)|$$
$$\Phi_3=|\phi_a(1)\alpha(1) \quad \phi_b(2)\beta(2)|, \quad \Phi_4=|\phi_a(1)\beta(1) \quad \phi_b(2)\alpha(2)| \tag{3.18}$$

などが組み立てられる．その際，$\Phi=0$となるものは除く．また，$\Phi_i=\pm\Phi_j$となるものは互いに同等であるから，そのうち一つだけ取り上げる．行列式配置関数は，**行列式関数**または**配置関数**ともよばれ，波動関数の近似に利用される．

配置関数Φを組み立てるために用いられるオービタル$\{\phi_i\}$のうち，Φを定める行列式に含まれるものを**被占軌道**といい，含まれないものを**空軌道**という．各軌道ϕ_iに収容される電子数を**占有数**とよび，n_iで表わす．Pauliの原理より，n_iは0，1，または，2である．占有数が2の被占軌道を**全占軌**

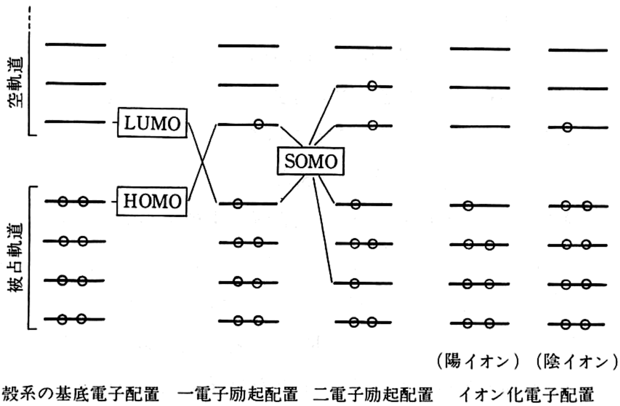


図 3.1　HOMO—LUMO と電子配置

道といい，占有数が1の被占軌道を**半占軌道**（SOMO）という．被占軌道のうち最もエネルギーの高いものを，**最高被占軌道**（HOMO）といい，空軌道または半占軌道のうち最もエネルギーの低いものを，**最低空軌道**（LUMO）という（図 3.1 参照）．

特定の $\{\phi_i\}$ から組み立てられる一定電子数の電子配置の中で，その配置関数 Φ によるエネルギー期待値が最も小さい電子配置を，**基底電子配置**という．ふつう，基底電子配置は被占軌道のエネルギーの総和 $\varepsilon_T=\sum_i n_i\epsilon_i$ が最小となる電子配置に等しい．これよりエネルギーの高い電子配置は**励起電子配置**とよばれる．式（3.18）の例では，ϕ_a と ϕ_b の軌道エネルギーの大小関係が，$\epsilon_a<\epsilon_b$ であるならば，Φ_1 が基底電子配置，Φ_3，Φ_4 が一電子励起配置，Φ_2 が二電子励起配置に相当する．

電気的に中性な N 電子系の配置関数に対し，適当に電子数を増減して，$N+Z$ 電子系（$Z>0$ ならば $|Z|$ 価の陰イオン，$Z<0$ ならば $|Z|$ 価の陽イオン）の配置関数が組み立てられる．このようにして得られる電子配置を，**イオン化電子配置**という．

Koopmans の定理

N 電子系の SCF オービタル $\{\phi_i\}$ から組み立てた基底電子配置 Φ_g に，こ

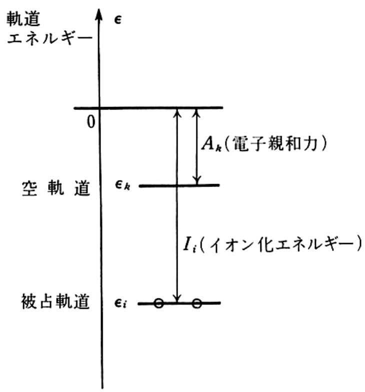


図3.2 Koopmansの定理

れには含まれない ϕ_k を追加して，$N+1$ 電子系（一価陰イオン）の電子配置 Φ_k^- を作り，$N+1$ 電子系のエネルギー（Φ_k^- によるエネルギー期待値）を計算すると，次のようになる．

$$E^-(k) = \int \Phi_k^{-*}\hat{H}\Phi_k^- dq = E_g + \epsilon_k \tag{3.19}$$

ここで，E_g は N 電子系の基底電子配置のエネルギーである．これとは逆に，Φ_g を構成するオービタルの一つ ϕ_i を取り除いて得られる $N-1$ 電子系（一価陽イオン）の電子配置 Φ_i^+ を作り，そのエネルギーを求めると，次のようになる．

$$E^+(i) = \int \Phi_i^{+*}\hat{H}\Phi_i^+ dq = E_g - \epsilon_i \tag{3.20}$$

式(3.19)は，基底電子配置に電子を1個追加する際に余るエネルギー（電子親和力に相当し，この場合は $E_g - E^-(k) = -\epsilon_k$ に等しい）は，追加された電子の軌道エネルギー ϵ_k の -1 倍に等しいことを示している．また，式(3.20)は，基底電子配置から電子を1個除去するに要するエネルギー（イオン化エネルギーに相当し，この場合は $E^+(i) - E_g = -\epsilon_i$ に等しい）は，除去された電子の軌道エネルギー ϵ_i の -1 倍に等しいことを示している．これらの結果は，定理として次のようにまとめられ，**Koopmansの定理**（1934年）とよばれる．

基底電子配置からの一電子の授受に伴うエネルギー変化の大きさは，授受にかかわるSCFオービタルの軌道エネルギーの -1 倍に等しい．

この定理によると，電子親和力 A およびイオン化エネルギー I の値は，理論的に導かれる個々の軌道エネルギーと結びつけられる．HOMO，LUMOの定義より，基底電子配置で近似される状態については，電子親和力はLUMOにおいて最大となり，イオン化エネルギーはHOMOにおいて最小となる．

$$A_k \leqq A_{\mathrm{LUMO}} \leqq I_{\mathrm{HOMO}} \leqq I_i \tag{3.21}$$

ここで述べたことは，次に示す配置間相互作用の効果を含まないため，近似的なものであるが，電子の授受（分離・付着）を伴う現象の理解を深めるのに役立つ．

配置間相互作用法

種々の電子配置に対する行列式配置関数 $\{\Phi_i\}$ の線型結合

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i \tag{3.22}$$

を用いて，$\hat{H}\Psi = E\Psi$ の解を求める方法を**配置間相互作用法**（CI 法）という[a]．式 (3.22) の係数 $\{c_i\}$ を求める問題は，すでに述べた Ritz の変分法に帰着する．したがって，以下の方程式を解けばよい．

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \tag{3.23}$$

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \tag{3.24}$$

ここで，H_{ij} と S_{ij} は次式の積分で表わされる．

$$H_{ij} = \int \Phi_i^* \hat{H} \Phi_j dq, \quad S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j dq \tag{3.25}$$

配置関数を構成するオービタルとして SCF オービタルを用いる場合，これらの積分には以下の性質がある．

（i） SCF オービタルの規格直交性より，$\{\Phi_i\}$ も規格直交性をもつ．

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j dq = \delta_{ij} \tag{3.26}$$

（ii） N 電子系の場合，Φ_i と Φ_j で $N-2$ 個以上の電子の配置が一致しなければ，$H_{ij}=0$．

（iii） **（Brillouin の定理）** 閉殻系の基底電子配置 Φ_g と，その配置から任意の 1 個の電子を励起して得られる一電子励起配置 Φ_s について，$H_{gs} = \int \Phi_g^* \hat{H} \Phi_s dq = 0$．

CI 法の永年方程式 (3.24) は，式 (3.22) に用いる配置関数 $\{\Phi_i\}$ の数を m とすると，E の m 次方程式となる．このとき，H_{ij}, S_{ij} を要素とする行列はそれぞれ m^2 個の要素をもつため，m が増すほど計算の手間は一般に非常に大きくなる．ここで SCF オービタルを用いると，上に示した性質より，計

a）CI 法は，(i) SCF 法よりも精密な基底状態の記述，(ii) 励起状態の記述などに利用される．このほか，(iii) 一つの行列式関数では $\hat{S}^2$ や $\hat{S}_z$ の固有関数にならない場合にも応用できる．

算の手間がかなり省ける．また，考慮する電子配置を基底電子配置 Φ_g と一電子励起配置 Φ_s に限るならば，永年方程式 (3.24) の最小根 E_g は，Φ_g によるエネルギー期待値と一致する．

$$E_g = H_{gg} = \int \Phi_g{}^* \hat{H} \Phi_g dq \tag{3.27}$$

したがって，一電子励起配置までを考慮する場合，永年方程式を解くまでもなく，式 (3.27) より，基底状態のエネルギーが求められる．

Φ_g から2個の電子を励起して得られる二電子励起配置や，さらに多数の電子を励起した多電子励起配置をも考慮すると，CI 法の精度は向上する．この効果によって，式 (3.27) の E_g に加えられるエネルギーの補正を，**電子相関**のエネルギー補正という[a]．電子相関の効果を取り入れると，波動関数も改良される．

CI 法によると，Ritz の変分法の特色により，励起状態のエネルギーおよび波動関数も求められる．その精度は，考慮する電子配置の範囲に依存する．

3.2 摂動法と遷移確率

定常状態の摂動

逐次に解の精度を高める有力な近似解法に，**摂動法**とよばれる方法がある．この方法は，古くから天体力学の問題に用いられてきた[b]．たとえば，太陽系の惑星の運動を解くときには，最初は惑星間の弱い相互作用を無視して各惑星の運動を定め，次いで惑星間の相互作用を取り入れて解に修正を加えていくことにより，逐次により高い精度の解を求める．これと同様の方法は，量子力学の問題にも適用される．ここでは，定常状態の波動方程式への応用について述べる．

問題とする系の Hamilton 演算子 $\hat{H}$ に含まれる弱い相互作用項 $\lambda\hat{V}$ を**摂動**とよび，$\hat{H}'$ で表わす．また，$\hat{H}-\hat{H}'$ を**無摂動系**の Hamilton 演算子とよび，$\hat{H}_0$ で表わす．

---

a) 基底状態の真のエネルギー E° と Hartree-Fock 法の基底電子配置のエネルギー $E_g{}^{\mathrm{HF}}$ との差，$E^\circ - E_g{}^{\mathrm{HF}}$，を**電子相関エネルギー**という．

b) 天体力学の問題は，古典力学で扱われるが，3個以上の天体を含む問題は多体問題とよばれ，解析的な解は得られない．そのため，近似的に解かれる．

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad \hat{H}' = \lambda \hat{V} \tag{3.28}$$

定常状態の波動方程式 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ の解 $\{E_n, \Psi_n\}$ を求めるために，$\hat{H}_0$ の固有方程式，$\hat{H}_0\Psi^\circ = E^\circ\Psi^\circ$ の解 $\{E_j^\circ, \Psi_j^\circ\}$ を利用することとし，両者の関係を調べる．$\{\Psi_j^\circ\}$ は完全規格直交系をなすとしてよいことに注意して，まず，Ψ_n を次のように展開する．

$$\Psi_n = \sum_j c_{jn}\Psi_j^\circ \tag{3.29}$$

ここで，$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, $\hat{H}_0\Psi_j^\circ = E_j^\circ\Psi_j^\circ$, $\hat{H} - \hat{H}_0 = \lambda\hat{V}$ を用いると，次式が得られる．

$$\sum_j c_{jn}E_j^\circ\Psi_j^\circ + \lambda\sum_j c_{jn}\hat{V}\Psi_j^\circ = E_n\sum_j c_{jn}\Psi_j^\circ \tag{3.30}$$

両辺に左から $\Psi_i^{\circ *}$ をかけて積分し，$\{\Psi_j^\circ\}$ の規格直交性を使うと，

$$c_{in}E_i^\circ + \lambda\sum_j c_{jn}V_{ij} = c_{in}E_n. \tag{3.31}$$

ここで，V_{ij} は次の積分で表わされる．

$$V_{ij} = \int \Psi_i^{\circ *}\hat{V}\Psi_j^\circ dq \tag{3.32}$$

摂動 $\lambda\hat{V}$ が $\hat{H}_0$ と比べて十分小さければ，c_{jn} および E_n はそれぞれ λ のベキ級数に展開される．

$$c_{jn} = c_{jn}^\circ + \lambda c_{jn}' + \lambda^2 c_{jn}'' + \cdots \tag{3.33}$$

$$E_n = E_n^\circ + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \cdots \tag{3.34}$$

さしあたり E_n° に縮重がないとすると，$\lambda \to 0$ で $E_n \to E_n^\circ$ となるとき $\Psi_n \to \Psi_n^\circ$ であり，$c_{jn}^\circ = \delta_{jn}$ となる．これらの展開式の第1項が摂動を無視する近似に相当し，第2項以下がその補正項とみなされる．補正項を求めるために，展開式を式 (3.31) に代入し，$i=n$ として λ の次数の低い順に並べると，次式が得られる．

$$\lambda(V_{nn} - E_n') + \lambda^2\left(\sum_j V_{nj}c_{jn}' - c_{nn}'E_n' - E_n''\right) + \cdots = 0 \tag{3.35}$$

ここで λ の2乗以上の微小量を無視すると次式が得られる．

$$E_n' = V_{nn} \tag{3.36}$$

次に λ^2 まで考慮すると次の補正が求められる．

$$E_n'' = \sum_{j(j \neq n)} V_{nj}c_{jn}' \tag{3.37}$$

$c_{jn}'(j \neq n)$ は，展開式を式 (3.31) に代入した式に戻れば，λ の1次の項

より求められる.

$$c_{jn}' = V_{jn}/(E_n^\circ - E_j^\circ) \qquad (j \neq n) \tag{3.38}$$

これを上の E_n'' の表式に代入すると，次式が得られる.

$$E_n'' = \sum_{j(j\neq n)} V_{nj}V_{jn}/(E_n^\circ - E_j^\circ) \tag{3.39}$$

以上より，正確な解 $\{E_n, \Psi_n\}$ に対する以下の近似公式が得られる.

$$E_n = E_n^\circ + H'_{nn} + \sum_{j(j\neq n)} H'_{nj}H'_{jn}/(E_n^\circ - E_j^\circ) \tag{3.40}$$

$$\Psi_n = \Psi_n^\circ + \sum_{j(j\neq n)} \{H'_{jn}/(E_n^\circ - E_j^\circ)\}\Psi_j^\circ \tag{3.41}$$

ここで，H'_{ij} は摂動項 $\hat{H}'=\lambda\hat{V}$ に関する次の積分で表わされる.

$$H'_{ij} = \int \Psi_i^{\circ *}\hat{H}'\Psi_j^\circ dq = \int \Psi_i^{\circ *}(\lambda\hat{V})\Psi_j^\circ dq = \lambda V_{ij} \tag{3.42}$$

近似公式（3.40）（3.41）に含まれる和の計算は，$j=n$ を除くすべての状態 $\{E_j^\circ, \Psi_j^\circ\}$ に関するものであるが，和の値に対する寄与は，$|H'_{jn}|$ の値が大きく，$|E_n^\circ - E_j^\circ|$ の値がとくに小さい状態ほど大きくなる．したがって，実際の計算では，和に主として寄与する項だけをひろい集めると，効率の良い近似が行われる.

縮重がある場合の摂動

E° に f 重（$f\geqq 2$）の縮重があるときは，別な取扱いが必要である．便宜上，準位の番号付を，$E_1^\circ = E_2^\circ = \cdots = E_f^\circ$ となるようにする．$n>f$ の準位については，縮重がないとすると，すでに述べた方法により，$\{E_n, \Psi_n\}$ が求められる．$1\leqq n\leqq f$ の準位については，$\lambda\to 0$ の極限で，$E_n\to E_n^\circ$, $\Psi_n\to\sum_{j=1}^{f} c_{jn}^\circ\Psi_j^\circ$ となることに注意して，展開式（3.33～34）を式（3.30）に代入し，λ^2 以上の項を無視すると，c_{jn}° に関する次の連立方程式が得られ，永年方程式を解く問題に帰着する.

$$\sum_{j=1}^{f}(V_{ij} - \delta_{ij}E_n')c_{jn}^\circ = 0 \qquad (j=1,2,\cdots,f)(n=1,2,\cdots,f) \tag{3.43}$$

$$|V_{ij} - \delta_{ij}E'| = 0 \tag{3.44}$$

永年方程式の根 $E_1', \cdots, E_f'$ のそれぞれを式（3.43）に代入して，c_{jn}° の連立方程式（3.43）を解く．その際，Ψ_n の規格直交条件より，次式も考慮する.

$$\sum_{j=1}^{f}|c_{jn}^\circ|^2 = 1 \qquad (1\leqq n\leqq f) \tag{3.45}$$

一般に，摂動の１次までの効果により，$E_n=E_n{}^\circ+\lambda E_n{}'$ となって f 重の縮重は解け，$E_1\sim E_f$ は異なる値になる．実際に摂動によって縮重した準位が分裂する例は多い．(i) 磁場の作用による分裂（**Zeeman 効果**），(ii) 電場の作用による分裂（**Stark 効果**），(iii) スピン軌道相互作用による LS 項の分裂，(iv) 配位子に取り囲まれた金属原子の d 軌道準位の分裂など，種々の現象に上述の方法が適用される．

非定常状態の摂動

定常的でない系の時間変化は，時間に依存する波動方程式に従う．

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi \tag{3.46}$$

厳密には非定常的であっても，時間を短く限れば，近似的に定常状態とみなせることが多い．たとえば，光の吸収・放出過程は近似的定常状態間の遷移とみなされる．そこで，$\hat{H}$ が定常解 $\{E_n, \Phi_n\}$ を与える $\hat{H}_0$ と，定常性を乱す摂動 $\hat{H}'$ からなる場合について考えることにしよう．

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{3.47}$$

$$\hat{H}_0\Phi_n=E_n\Phi_n \tag{3.48}$$

波動関数 Ψ は，定常状態では指数因子 $\exp(-iEt/\hbar)$ をもつこと（式 (1.74) 参照）を考慮すると，次のように表わされる．

$$\Psi(t)=\sum_n c_n(t)\Phi_n\exp(-iE_nt/\hbar) \tag{3.49}$$

これを式 (3.46) に代入し，$\Phi_j{}^*$ を左から両辺にかけて積分すると次式が得られる．

$$i\hbar\, dc_j/dt=\sum_n \exp\{i(E_j-E_n)t/\hbar\}c_n\langle j|\hat{H}'|n\rangle \tag{3.50}$$

ここで，$\langle j|\hat{H}'|n\rangle$ は次の積分を表わす．

$$\langle j|\hat{H}'|n\rangle=\int\Phi_j{}^*\hat{H}'\Phi_n dq \tag{3.51}$$

観測を開始する時刻 $t=0$ において，系が $\hat{H}_0$ の固有状態の一つ，Φ_i の状態にあるとすると，$\Psi(0)=\Phi_i$ であり，$c_i(0)=1$，$c_j(0)=0(j\neq i)$ である．ここで $\hat{H}'$ の効果が弱ければ，$c_n(t)$ は徐々に変化するから，次のように展開される．

$$c_n(t) = c_n(0) + c_n'(t) + c_n''(t) + \cdots \tag{3.52}$$

ここで c_n'，c_n'' は t について，それぞれ，1次および2次の微小量である．摂動 $\hat{H}'$ が1次の微小量であるとして，式 (3.50) を1次の微小量の範囲で取り扱うと，最初の状態 (**初期状態**または**始状態**) i および他の状態 $j\,(j \neq i)$ に対して，以下の式が得られる．

$$c_i(t) = \exp\{-i\langle i|\hat{H}'|i\rangle t/\hbar\} \tag{3.53}$$

$$i\hbar\, dc_j'/dt = \exp\{i(E_j - E_i)t/\hbar\}\langle j|\hat{H}'|i\rangle \qquad (j \neq i) \tag{3.54}$$

式 (3.54) の解法は $\hat{H}'$ の時間依存性によって異なる．まず，$\hat{H}'$ が時刻 t によらないか，あるいは遷移に要する時間内でほぼ一定とみなせる場合について考える[a]．そうすると，式 (3.54) は，容易に積分される．

$$c_j'(t) = \langle j|\hat{H}'|i\rangle[1 - \exp\{i(E_j - E_i)t/\hbar\}]/(E_j - E_i) \tag{3.55}$$

これより，時刻 t において系が Φ_i の状態から Φ_j の状態に遷移している確率を表わす量として，$|c_j'(t)|^2$ が求められ，次のように表わされる．

$$|c_j'(t)|^2 = |\langle j|\hat{H}'|i\rangle|^2 (t/\hbar)^2 (\sin x/x)^2 \tag{3.56}$$

ここで，$(E_j - E_i)t/\hbar = 2x$ とおいた．$(\sin x/x)^2$ は，$x=0$ の付近でのみ大きな値をもち，$x=0$ から離れると急激に 0 に近づく関数で，次の公式に従う．

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\sin x/x)^2 dx = \pi \tag{3.57}$$

遷移の**終状態**として，エネルギー値の近接する種々の状態が可能であるとすると，始状態 i から終状態 j へ，時刻 t に遷移している確率 $W(t)$ は次の積分で与えられる．

$$W(t) = \int |c_j'(t)|^2 \rho(E_j)\, dE_j \tag{3.58}$$

ここで $\rho(E_j)$ は単位エネルギー当りの状態数であり，**状態密度**とよばれる．右辺に式 (3.56) を代入し，積分の変数を E_j から x に変更すると，次のようになる．

---

a) 電磁場を光子の集団として扱う立場（放射場の量子論）からは，電磁場の光子系も $\hat{H}$ に含まれ，物質系と光子系の相互作用が時間によらない摂動として扱われる．光子系は，形式的に電磁場の振動子の体系とみなされ，振動子の座標と運動量を用いて Hamilton 演算子が組み立てられる．物質・光子相互作用を無視すると，変数分離されるため，全系の状態は，物質系の状態と光子系の状態の単なる組合せとして取り扱える．ここでは，このような状態間の遷移を考える．

$$W(t) = (2t/\hbar)\int|\langle j|\hat{H}'|i\rangle|^2\rho(\sin x/x)^2dx \tag{3.59}$$

$(\sin x/x)^2$ の性質により，積分範囲は $\pm\infty$ として差支えない．またこれ以外の被積分関数は $x=0(E_i=E_j)$ として積分の外に出してよい．式 (3.57) を用いると，単位時間当りの**遷移確率** $w=W/t$ について，次式が得られる．

$$w \doteq W/t = (2\pi/\hbar)|\langle j|\hat{H}'|i\rangle|^2\rho(E_i) \qquad (E_i = E_j) \tag{3.60}$$

右辺は t によらないから，これは dW/dt に等しい．この公式は，**Fermi の黄金律**とよばれ，非定常的摂動による定常状態間の遷移について，実際に良く成り立つことが認められている．

式 (3.60) によると，$|\langle j|\hat{H}'|i\rangle|=0$ ならば遷移は禁止されるはずであるが，さらに高次の摂動の効果によって，遷移が観測されることがある．計算を省略するが，摂動を $\hat{H}'+\hat{H}''$ として，2 次の微小量 $\hat{H}''$ まで考慮すると，2 次の摂動効果による単位時間当りの遷移確率の公式として，次式が得られる．

$$w = (2\pi/\hbar)\left|\sum_k\{\langle j|\hat{H}'|k\rangle\langle k|\hat{H}'|i\rangle/(E_k-E_i)\}-\langle j|\hat{H}''|i\rangle\right|^2\rho(E_i) \tag{3.61}$$

式 (3.54) に戻って，今度は $\hat{H}'$ が周期的変動を含む場合について考察しよう[a]．まず，単一の振動数 ν のみに依存する次の摂動を考える．

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}_0'\cos 2\pi\nu t \tag{3.62}$$

$\cos x=(e^{ix}+e^{-ix})/2$ であることと，$\hat{H}'(0)=\hat{H}_0'$ が時間によらないことに注意して，式 (3.54) を積分すると，次式が得られる．

$$c_j'(t) = \langle j|\hat{H}_0'|i\rangle\{F(\nu)+F(-\nu)\}/2 \tag{3.63}$$

ここで，$F(\nu)$ は次式で表わされ，ν の値が $(E_i-E_j)/h$ に近づくと急に大きくなる．

$$F(\nu) = \{e^{i(E_j-E_i+h\nu)t/\hbar}-1\}/(E_j-E_i+h\nu) \tag{3.64}$$

よって $|c_j'(t)|$ が大きい値をもつために必要な条件として，次式が得られる．

$$|E_j-E_i| = h\nu \tag{3.65}$$

これは電磁場のエネルギー量子 $h\nu$ すなわち光子を含めたエネルギー保存則を表わし，Bohr の振動数条件に相当する．$E_j-E_i = h\nu$ の場合，物質系は

---

a)　電磁場を光子の集団とは考えずに，単純に時間的に変動する電磁場として扱う立場（放射場の古典論）に基づけば，$\hat{H}$ は主として物質系だけからなり，これに電磁場と物質系の荷電粒子との相互作用が摂動として付加えられる．

光子を吸収し，$h\nu$ だけエネルギーが増す．$E_j-E_i=-h\nu$ の場合には，逆に，物質系は光子を放出し，$h\nu$ だけエネルギーが減少する．以下では $E_i>E_j$ として発光過程の遷移確率を求めるが，あとで $h\nu$ を $-h\nu$ に置変えれば，吸光過程にも適用できる．発光過程では式 (3.63) の $F(\nu)$ と比べて $F(-\nu)$ は無視できることに注意し，$E_j-E_i+h\nu=2\hbar x/t$ と置くと，式 (3.56) とよく似た式が得られる．

$$|c_j'(t)|^2 = |\langle j|\hat{H}_0'|i\rangle|^2(t/2\hbar)^2(\sin x/x)^2 \tag{3.66}$$

実際に物質系に加えられる摂動は，厳密に単一の振動数のものだけではなく，その近傍の振動数成分も含むため，式 (3.66) の右辺は振動数 ν について積分する必要がある．$(\sin x/x)^2$ の性質から，これ以外の部分は $x=0$ すなわち $\nu=(E_j-E_i)/h$ として積分の外に出せて，残りの積分の値は式 (3.57) より π になるから，容易に次式が導かれる．

$$|c_j'(t)|^2 = (\pi/h)^2|\langle j|\hat{H}_0'|i\rangle|^2 t \tag{3.67}$$

両辺を t で割ると，単位時間当りの遷移確率 w の公式が得られる．

$$w = (\pi/h)^2|\langle j|\hat{H}_0'|i\rangle|^2 \tag{3.68}$$

電気双極子遷移と選択則

以上の結果に基づいて光学遷移の遷移確率の公式を導こう．z 軸方向に進行する振動数 ν，波長 λ の光波によって電子が受ける力は次式で表わされる．

$$F = -e\,\mathcal{E}\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{z}{\lambda}\right) \tag{3.69}$$

ここで $\mathcal{E}$ は光波の電気ベクトルの成分であり，電子に作用する電場の大きさを支配する[a]．電子が運動する空間（原子・分子など）の大きさと比べて，λ が大きいときは，$\frac{z}{\lambda}$は無視できる．電気ベクトルの向きが x 軸方向にあるとすると，電子の位置エネルギー U は次のように表わされる．

$$U = ex\,\mathcal{E}_x\cos 2\pi\nu t \tag{3.70}$$

光波は一方向のみから入射するとは限らないから，三成分を持つ電気ベクトル $\boldsymbol{E}=(\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, \mathcal{E}_z)$ を考えると，位置座標 $\boldsymbol{r}=(x, y, z)$ にある電子につい

a) 磁場による力もあるが，その大きさは電子の速度を v とすると電場による力の $\frac{v}{c}$ 倍程度であるため，通常無視される．この効果を考慮すると，磁気双極子遷移などが現われる．

て次式が得られる．

$$U = e\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}\cos 2\pi\nu t \tag{3.71}$$

物質系には一般に，種々の荷電粒子が含まれるから，これを考慮すると次のようになる．

$$U = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{E}\cos 2\pi\nu t \tag{3.72}$$

ここで $\boldsymbol{\mu}$ は**電気双極子モーメント**とよばれる量で，荷電粒子の位置ベクトル $\boldsymbol{r}_i$，電気量 Q_i により，次式で与えられる．

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i Q_i\boldsymbol{r}_i \tag{3.73}$$

式（3.72）は式（3.62）に相当する摂動とみなされるから，式（3.68）より**電気双極子遷移**の遷移確率の公式として次式が得られる．

$$w = (\pi/h)^2|\boldsymbol{m}_{ji}\cdot\boldsymbol{E}|^2 \tag{3.74}$$

ここで $\boldsymbol{m}_{ji}$ は**電気双極子遷移モーメント**とよばれるベクトル量であり，遷移の前後の状態の波動関数 Φ_i，Φ_j を用いて次のように表わされる[a]．

$$\boldsymbol{m}_{ji} = \langle j|\boldsymbol{\mu}|i\rangle = \int\Phi_j{}^*\boldsymbol{\mu}\Phi_i dq \tag{3.75}$$

$|\boldsymbol{m}_{ji}|\neq 0$ ならば，状態 i から状態 j への電気双極子遷移が可能であり，許容遷移となる．$|\boldsymbol{m}_{ji}|=0$ ならば，その電気双極子遷移は，禁制遷移となる．遷移の許容・禁制の区別を定める選択則は，この場合，式（3.75）の積分に依存する．一例として，水素様原子の二つの定常状態，$\Phi_i=\Psi_{nlm}$，$\Phi_j=\Psi_{n'l'm'}$ についてこの計算を行ってみると，$|\boldsymbol{m}_{ji}|\neq 0$ となるための条件として，以下の式が得られる．

$$\begin{aligned}\Delta m &= m'-m = 0 \text{ または } \pm 1\\ \Delta l &= l'-l = \pm 1\end{aligned} \tag{3.76}$$

多電子系については，積分の実行が困難なことが多いため，演算子の交換関係[6]か群論[21]を利用すると，電気双極子遷移が許容遷移となるための条件として，次の選択則が導かれる．

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

---

a）$\boldsymbol{m}_{ji}$ は単に**遷移モーメント**とよばれることが多い．式（3.75）は演算子である $\boldsymbol{\mu}$（$\hat{\boldsymbol{\mu}}$ と書いてもよい）の三成分（μ_x, μ_y, μ_z）のそれぞれについての積分（$m_{ji})_x=\int\Phi_j{}^*\mu_x\Phi_i dq$ 等をまとめて示したものである．

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{（ただし，}L = L' = 0\text{ は除く）}$$
$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{（ただし，}J = J' = 0\text{ は除く）}$$
$$\Delta S = 0 \tag{3.77}$$

ここで M，L，J，S はそれぞれ $\hat{J}_z$，$\hat{\boldsymbol{L}}^2$，$\hat{\boldsymbol{J}}^2$，$\hat{S}^2$ に対応する量子数である．

振動子強度

遷移確率の大小を，調和振動子の場合と比較して示すために，**振動子強度**とよばれる次の量 f_{ji} がよく用いられる．

$$f_{ji} = |\boldsymbol{m}_{ji}|^2 \big/ |\boldsymbol{m}_0|^2 \tag{3.78}$$

$|\boldsymbol{m}_0|^2$ は問題の遷移（$i \to j$）の振動数 $\nu = (E_j - E_i)/h$ と等しい振動数で調和振動を行う電子の遷移モーメントの2乗であり，次式で与えられる．

$$|\boldsymbol{m}_0|^2 = 3he^2 \big/ (8\pi^2 m\nu) \tag{3.79}$$

ここで m は電子の質量である．この式を式 (3.78) に代入すると次式が得られる．

$$f_{ji} = (8\pi^2 m/3h^2e^2)(E_j - E_i)|\boldsymbol{m}_{ji}|^2 \tag{3.80}$$

振動子強度 f_{ji} は遷移の起こりやすさの目安であり，この式は吸光過程（$E_j > E_i$，したがって，$f_{ji} > 0$）だけではなく，発光過程（$E_j < E_i$，$f_{ji} < 0$）にも適用される．$|f|$ の大きさは，典型的な許容遷移ではおよそ1の程度である．始状態 i または終状態 j に関する f_{ji} の総和の絶対値は，系の総電子数 Z に等しくなることが知られている（**Thomas-Reiche-Kuhn の規則**）．

$$\sum_j f_{ji} = -\sum_i f_{ji} = Z \tag{3.81}$$

表3.1に水素原子の 1s→nl 遷移の振動子強度の値を示した．s状態（$l=0$）からの遷移であるため，式 (3.76) の選択則より，1s→np 遷移のみが許容され，ほかは禁制遷移となる．1s→np の振動子強度の和を，2p から

表 3.1　水素原子の振動子強度 $f_{nl \leftarrow 1s}$

nl	f 値
2s	0
2p	0.4162
3s	0
3p	0.0791
3d	0
4s	0
4p	0.0290
4d	0
4f	0
5s	0
5p	0.014

5pまでとると，0.538になるが，さらに高いp状態への遷移を考慮しても，総和は0.564付近にしか収束しない．残りの0.436は，水素原子から電子が飛び出してしまう連続状態への遷移による．

自発放射と励起状態の寿命

物質から光子が放出される現象は，電場の変動がない場合の**自発放射**と，電場の変動が加えられた場合の**誘導放射**とに区別される．相違点をはっきりさせるために，まず誘導放射について考察を進めよう．

状態 j から i への誘導放射の遷移確率は，その逆の吸収(吸光)過程 ($i \to j$) の遷移確率に等しく，ともに放射場の強さ，すなわち，エネルギー密度 $\rho = \frac{\epsilon_0}{2}|\boldsymbol{E}|^2$ に依存する．等方的な放射場（$\mathscr{E}_x = \mathscr{E}_y = \mathscr{E}_z = \mathscr{E}$）においては，$\rho = \frac{3}{2}\epsilon_0 \mathscr{E}^2$ となるから，式 (3.74) は次のように書ける．

$$w = (2\pi^2/3\epsilon_0 h^2)|\boldsymbol{m}_{ji}|^2 \rho \tag{3.82}$$

この公式は吸収(吸光)の遷移確率 $B_{i\to j}\rho$ および誘導放射の遷移確率 $B_{j\to i}\rho$ の両方に適用され，両者は互いに等しい．したがって，次の等式が成り立つ．

$$B_{i\to j} = B_{j\to i} = (2\pi^2/3\epsilon_0 h^2)|\boldsymbol{m}_{ji}|^2 \tag{3.83}$$

一方，自発放射の遷移確率 $A_{j\to i}$ は，放射場の古典論による公式 (3.74) からは求められない．放射場を量子化し，式 (3.60) を用いれば良いが，そのためには光子系を含めた状態密度および量子化された放射場を含む摂動の中味に立入る必要がある．ここではEinsteinの考え方に従い，次のようにして $A_{j\to i}$ を求める．

Einsteinは熱平衡状態にある放射場の下では，$i \to j$ 遷移を起こす系の数と $j \to i$ 遷移を起こす系の数が釣り合うと考えた．いま，各状態に存在する系の数を N_i，N_j とすると，この考えにより次式が与えられる．

$$N_i B_{i\to j}\rho = N_j\{A_{j\to i} + B_{j\to i}\rho\} \tag{3.84}$$

ここで統計力学によると，熱平衡状態において系がエネルギー E の状態に存在する確率は，**Boltzmann 因子** $\exp(-E/kT)$ に比例する．この規則 (**Boltzmannの分布則**) を用いると，N_j と N_i の比は次式で与えられる．

$$N_j/N_i = \exp(-E_j/kT)/\exp(-E_i/kT) = \exp\{-(E_j - E_i)/kT\} \tag{3.85}$$

これを式 (3.84) に代入し，$B_{i\to j}=B_{j\to i}$，$E_j-E_i=h\nu$ を用いると次式が得られる．

$$\rho=(A_{j\to i}/B_{j\to i})(\exp(h\nu/kT)-1)^{-1} \tag{3.86}$$

熱平衡状態における放射場のエネルギー密度 ρ は，Planck の熱放射の公式のエネルギー分布（式（1.8）の $\rho(\nu)$）と一致すべきものであるから，比較により次式が与えられる．

$$A_{j\to i}=(8\pi h\nu^3/c^3)B_{j\to i} \tag{3.87}$$

ここで式（3.83）を用いると，自発放射の遷移確率の公式として次式が得られる．

$$A_{j\to i}=(16\pi^3\nu^3/3\epsilon_0 c^3 h)|\boldsymbol{m}_{ji}|^2 \tag{3.88}$$

励起状態 j からの自発放射 $j\to i$ が可能であるためには $\nu=(E_j-E_i)/h>0$ でなければならない．状態 j からの**全自発放射確率** Γ_j は次式により求められる．

$$\Gamma_j=\sum_i A_{j\to i} \qquad (E_j>E_i) \tag{3.89}$$

放射場のエネルギー密度 ρ が 0 に等しい暗い場所に置かれた系が，最初 $t=0$ において状態 j に存在したとして，$t>0$ で状態 j に止まる割合は Γ_j が大きいほど小さい．同等な体系を多数考えると，状態 j にある系の数 N_j は，Δt 時間の後に $-N_j\Gamma_j\Delta t$ だけ変化する．したがって，

$$dN_j/dt=-N_j\Gamma_j. \tag{3.90}$$

この式を積分し，$t=0$ で $N_j(0)=N_j^\circ$ とすると，任意の時刻 $t\,(t\geqq 0)$ において，

$$N_j(t)=N_j^\circ\exp(-\Gamma_j t) \tag{3.91}$$

となり，Γ_j が大きいほど $N_j(t)$ はすみやかに減少する．そこで，

$$\tau_j=\Gamma_j^{-1} \tag{3.92}$$

とおくと，τ_j は系が状態 j に止まる時間（寿命）の目安になり，**平均寿命**とよばれる．Γ_j が小さい場合は寿命 τ_j は長く，長時間励起状態に止まる．すでに述べた準安定励起原子などはその例である．H 原子の $2^2S_{1/2}$ 状態では $\tau=0.14$ s であり，He 原子の 2^3S 状態では $\tau=4200$ s にも到達する．電気双極子遷移が許容される場合には，一般に寿命は極めて短く，H 原子の $2^2P_{1/2}$ 状態

では，$\tau=1.6\times10^{-9}$ s である．

スペクトル線の形と幅

非定常状態を扱う基礎方程式（3.50）を解くときに，展開式（3.52）を用いたが，ここでは式（3.91）を利用し，始状態 i に滞留する割合が，$|c_i(t)|^2=\exp(-\Gamma t)$ で表わされるとすると，式（3.54）よりも近似度の高い式が得られる．

$$i\hbar dc_j'/dt=\exp\left\{i(E_j-E_i)t/\hbar-\frac{\Gamma}{2}t\right\}\langle j|\hat{H}'|i\rangle \quad (j\neq i) \quad (3.93)$$

式（3.62）の $\hat{H}'$ を用いて積分し，形式的に $\nu>0(E_i>E_j)$ は発光，$\nu<0(E_i<E_j)$ は吸光として扱うと，次のようにまとめられる．

$$|c_j'(t)|^2=\frac{1}{4}|\langle j|\hat{H}'_0|i\rangle|^2\frac{\left\{1+e^{-\Gamma t}-2e^{-\Gamma t/2}\cos\left(\frac{(E_j-E_i)+h\nu}{\hbar}\right)t\right\}}{\{h\nu-(E_i-E_j)\}^2+\left(\frac{\Gamma}{2}\hbar\right)^2} \quad (3.94)$$

ここで $t\to\infty$ の極限を考えると，

$$|c_j'(\infty)|^2=\frac{1}{4}|\langle j|\hat{H}_0'|i\rangle|^2\Big/\left[\{h\nu-(E_i-E_j)\}^2+\left(\frac{\Gamma}{2}\hbar\right)^2\right]. \quad (3.95)$$

よって光子 $h\nu$ を放出して状態 j へ遷移するとき，スペクトル線の ν 依存性は式（3.95）に従うことが示された．分母の値が小さいほど右辺の値は大きくなるから，スペクトル線のピークの振動数は，振動数条件 $\nu=(E_i-E_j)/h$ に従う．この振動数を ν_m とおくと，ピーク強度の $\frac{1}{2}$ の強度を与える振動数 $\nu_{1/2}$ は次式で表わされる（ただし，$\hat{H}_0'$ の ν 依存性はゆるやかであるとして一定とみなす）．

$$\nu_{1/2}=\left(E_i-E_j\pm\frac{\Gamma}{2}\hbar\right)\Big/h=\left(h\nu_m\pm\frac{\Gamma}{2}\hbar\right)\Big/h \quad (3.96)$$

これより，強度が $\frac{1}{2}$ になるところでの**スペクトル線の幅**は，エネルギーの単位で，次のようになる．

$$\left(h\nu_m+\frac{\Gamma}{2}\hbar\right)-\left(h\nu_m-\frac{\Gamma}{2}\hbar\right)=\Gamma\hbar \quad (3.97)$$

これを**半値幅**という．Γ が小さいほど，すなわち，遷移の始状態の寿命 $\tau=$

Γ^{-1}が長いほど，スペクトル線は幅が狭く鋭くなる．逆に，始状態の寿命が短くなるとスペクトル線の幅（**線幅**）は広くなる．線幅が広がると，スペクトルによるエネルギーの決定がそれだけ不確定になる．この不確定さΔEは半値幅$\Gamma\hbar$の程度である．一方，遷移が起きる時刻の不確定さΔtは励起状態の寿命$\tau=\Gamma^{-1}$の程度だから，$(\Gamma\hbar)(\Gamma^{-1})=\hbar$となり，エネルギーと時間の不確定さについて，一般に，次式が成り立つ（式（1.107）参照）．

$$\Delta E\Delta t \simeq \hbar \tag{3.98}$$

3.3 断熱近似

断熱ポテンシャル

電子の質量は核の質量の1800分の1以下であるため，同じエネルギーを加えると電子は核の40倍以上の速度で運動する．そのため，電子と比べて核の動きは無視できるほど遅い．この事情を考慮し，核が静止していると仮定して電子の運動を定める近似が提案され，**断熱近似**（**Born-Oppenheimer近似**，1927年）とよばれている．断熱近似は分子などの多原子系を理論的に取り扱う際の基礎となる．

電子と核から成る一般の系のHamilton演算子は，電子座標をr，核座標をRで表わすと，次のように書かれる．

$$\hat{H} = \hat{T}_{\mathrm{N}}(R)+\hat{T}_{\mathrm{e}}(r)+\hat{U}(R,r) \tag{3.99}$$

ここで$\hat{T}_{\mathrm{N}}$は核の運動エネルギー，$\hat{T}_{\mathrm{e}}$は電子の運動エネルギー，$\hat{U}$は荷電粒子間の相互作用の位置エネルギーにそれぞれ対応する演算子である．断熱近似においては，$\hat{H}$から$\hat{T}_{\mathrm{N}}$を省いて得られる**電子Hamilton演算子**$\hat{H}_{\mathrm{e}}$を用いる．

$$\hat{H}_{\mathrm{e}} = \hat{H}-\hat{T}_{\mathrm{N}} = \hat{T}_{\mathrm{e}}(r)+\hat{U}(R,r) \tag{3.100}$$

$\hat{H}_{\mathrm{e}}$の固有方程式は微分演算子として電子座標のみを含むため，**電子波動方程式**とよばれる．

$$\hat{H}_{\mathrm{e}}\psi = \varepsilon\psi \tag{3.101}$$

この方程式を，核座標を固定して解き，いろいろな核座標に対する解をまとめると，$\psi=\psi(r,R)$，$\varepsilon=\varepsilon(R)$と表わされる．$\psi(r,R)$は断熱近似の**電子**

波動関数とよばれ，核座標 R が変れば変化する．

本来の波動方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.102}$$

の解である Ψ を電子波動関数 ψ で展開すると次のように書かれる．

$$\Psi(r, R) = \sum_i \phi_i(R)\psi_i(r, R) \tag{3.103}$$

これを式 (3.102) に代入し，左から ψ_j^* をかけて電子座標について積分すると，式 (3.99) ～ (3.101) より，次式が得られる．

$$\sum_i \int \psi_j^* \hat{T}_N \psi_i dr \cdot \phi_i + \varepsilon_j \phi_j = E\phi_j \tag{3.104}$$

ここで断熱近似の考えに従い，$\hat{T}_N$ に対して $\psi(r, R)$ を定数とみなすと，ϕ_j を固有関数とする次の方程式が得られる．

$$(\hat{T}_N + u_j)\phi_j = E\phi_j \tag{3.105}$$

ここで u_j は ε_j に等しいが，核の運動を定める位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）の働きをするため，**断熱ポテンシャル**とよばれる．

$$u_j(R) = \varepsilon_j(R) \tag{3.106}$$

$u_j(R)$ の例として，図 3.3 に水素分子の**断熱ポテンシャル曲線**を示す．一般に $u_j(R)$ の形は電子波動方程式の固有状態，すなわち，**電子状態**によって異なる．図の水素分子の例では，基底状態 **1** では極小点 R_e が存在し，安定な分子が形成されるが，励起状態 **2** では分子が形成されることなく，2 個の原子に**解離**する．基底状態の**平衡核間距離** R_e における u_j の値は，$R=\infty$ におけるその値よりも小さい．その差は結合の形成に伴うエネルギー安定化量 D_e を表わし，**結合エネルギー**とよばれる．

$$D_e = u(\infty) - u(R_e) \tag{3.107}$$

多原子の系では $u_j(R)$ は曲面になり，**断熱ポテンシャル曲面**とよばれる．多原子系において，図 3.4 のように極小点 A，B と極大点 T がある場合は，A と B はどちらも安定な幾何構造を表わす．温度が高く，十分な熱エネルギーが与えられると，T を越えて A から B，または B から A へと変化する．熱平衡状態では，A，B の各構造をもつ分子数 N_A，N_B の統計分布は，Boltzmann の分布則に従い，次式のようになる[a]．

$$N_A/N_B = \exp\{-u(R_A)/kT\} \Big/ \exp\{-u(R_B)/kT\} \tag{3.108}$$

---

a) 厳密には各平衡点近傍の微小振動運動に伴う零点エネルギーの補正が必要である．

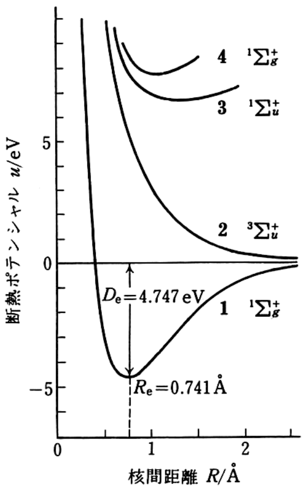


図 3.3 H_2 分子の断熱ポテンシャル曲線
1：基底状態，**2～4**：励起状態．
図中の記号については，p. 401 の参考書 27 を参照．

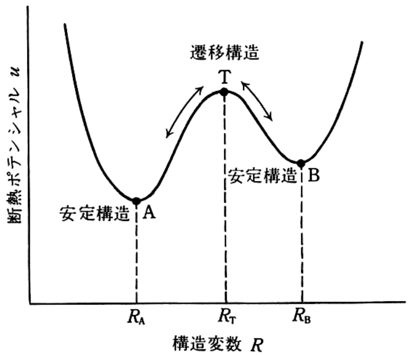


図 3.4 多原子系の断熱ポテンシャル $u(R)$

式 (3.105) によると，各電子状態について独立に核の運動状態が求められる．そのため，断熱近似の波動関数 Ψ は，電子状態の区別 j と核の運動状態の区別 k を用いて，次の形に書かれる．

$$\Psi_{jk} = \phi_{jk}(R)\,\psi_j(r, R) \tag{3.109}$$

これを式 (3.102) に代入し，式 (3.99) ～ (3.101) を用いると，ふたたび式 (3.105) が得られるから，式 (3.109) の型の近似波動関数を用いることを，断熱近似と考えてもよい．式 (3.105) を解くと核の運動が求められる．平衡点の近くでの微小振動を問題にすると，**分子振動**（分子中の原子の相対運動）や**格子振動**（結晶格子上の原子の相対運動）などの核の集団運動について，波動関数，エネルギー固有値および固有振動数が求められる．

二原子分子の振動と回転

二原子分子について，核の運動を定める方程式 (3.105) を解いてみよう．核の質量を M_1, M_2 とすると，核の運動に関する波動方程式は次のように書ける．

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1{}^2-\frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2{}^2+u\right)\phi = E\phi \qquad (3.110)$$

ここで重心の座標 (X, Y, Z) および相対座標 (x, y, z) を用いると次式が得られる.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2(M_1+M_2)}\nabla_{XYZ}{}^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2{}_{xyz}+u\right)\phi = E\phi \qquad (3.111)$$

左辺のカッコ内の第1項は，分子の重心の**並進運動**のエネルギーを表わし，重心に固定する座標系では消えてしまうので，これは省略して差支えない．換算質量 $\mu=M_1M_2/(M_1+M_2)$ を含む第2項は相対運動のエネルギーを表わす．核間距離を R とする極座標 (R, θ, φ) を用い，式 (1.61)，(1.62) を参照して式 (3.111) を書き換えると，水素様原子の波動方程式 (2.2) と形式的に等価な次の方程式が得られる.

$$-(\hbar^2/2\mu R^2)\{\hat{A}(R)+\hat{B}(\theta,\varphi)\}\phi+u\phi = E\phi \qquad (3.112)$$

ここで $\hat{A}$ と $\hat{B}$ は式 (1.62)，式 (2.2) で現われたものと同じ演算子である. $u(R)$ は R のみに依存し，θ, φ によらないから，水素様原子の場合と同様に，波動関数 $\phi(R, \theta, \varphi)$ を次の形に表わすと，変数分離される.

$$\phi(R,\theta,\varphi) = v(R)\,Y_{J,K}(\theta,\varphi) \qquad (3.113)$$

ここで $Y_{J,K}$ は球面調和関数であるが，この場合，θ, φ は分子の**配向**を表わすから，分子の配向が変化する運動（**分子回転**または単に**回転**という）に関する波動関数とみなされる. J および K は，分子の**回転運動**の角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{J}}$ およびその成分 $\hat{J}_z$ に関係する量子数であり，分子の**回転運動状態**（回転状態）はこれらの量子数によって区別される.

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2Y_{J,K} = J(J+1)\hbar^2Y_{J,K} \qquad (3.114)$$

$$\hat{J}_zY_{J,K} = K\hbar\,Y_{J,K} \qquad (3.115)$$

$v(R)$ は核間距離に関する波動関数であり，この場合，二原子分子の原子間の**伸縮振動**を表わす. $v(R)=f(R)/R$ とおき，式 (3.113) を式 (3.112) に代入して式 (3.114) を用いると，$f(R)$ に関する次の方程式が得られる.

$$d^2f/dR^2+[(2\mu/\hbar^2)\{E-u(R)\}-J(J+1)/R^2]f=0 \qquad (3.116)$$

振動回転運動を行う分子の量子状態を定めるには，$u(R)$ の具体形を知ってこの方程式を解かなければならない．そのためには，電子波動方程式 (3.

101) を解けばよい．ここではこの問題をひとまず迂回し，安定な二原子分子ができる場合の $u(R)$ の特徴をよく近似する関数として有名な，**Morse 関数**（**Morse ポテンシャル**）についてふれておこう．

$$M(R) = D_e[\exp\{-2(R-R_e)/a\} - 2\exp\{-(R-R_e)/a\}] \qquad (3.117)$$

図 3.5 に示したように，この関数 $M(R)$ に含まれる定数 R_e は平衡核間距離を表わし，D_e は結合エネルギーを表わす．

R_e の近傍で微小振動する分子を考え，$u(R)$ を R_e で展開すると，

$$u(R) = u(R_e) + \sum_{n=2}^{\infty} (\partial^n u/\partial R^n)(R-R_e)^n/n!. \qquad (3.118)$$

右辺の第 1 項は平衡点 R_e でのエネルギーであって，分子の振動回転運動とは無関係であり，電子状態によって決まるから，$u(R_e) = E_{el}$ と書き，**電子エネルギー**とよぶ．第 2 項の和に 1 次の項が含まれない理由は R_e が平衡点であることから明らかであろう．第 2 項において 3 次以上の寄与が無視できれば調和振動子の体系と等価になる．調和振動子の近似を用い，$(\partial^2 u/\partial R^2) =$

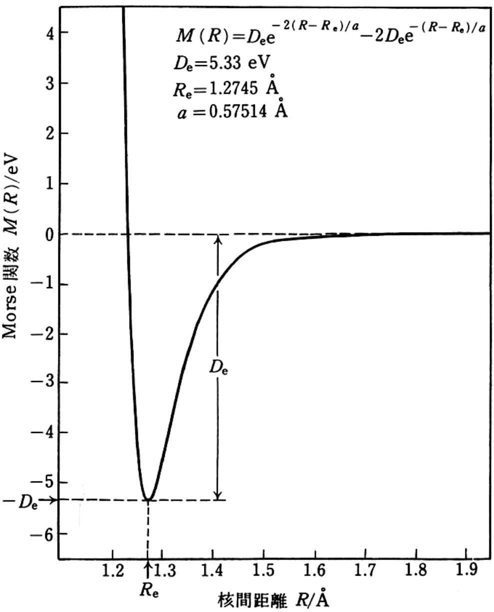


図 3.5 $^1H^{35}Cl$ 分子の Morse ポテンシャル $M(R)$

k，$R-R_e=t$，$E-E_{el}=E'$ とおくと，次式が得られる．

$$d^2f/dt^2+2(\mu/\hbar^2)\{E'-\frac{k}{2}t^2-(\hbar^2/2\mu)J(J+1)/(R_e+t)^2\}f=0 \quad (3.119)$$

平衡点（$t=0$）では｛　｝内の第3項は，慣性モーメント $I=\mu R_e^2$ の剛体回転子のエネルギー準位に一致する．これを分子の**回転エネルギー準位**（E_{rot}）という．

$$E_{rot}=(\hbar^2/2I)J(J+1) \quad (3.120)$$

平衡点からのずれ（t）が小さいとすると，次の展開式が使える．

$$(R_e+t)^{-2}=R_e^{-2}\{1-2t/R_e+3(t/R_e)^2+\cdots\} \quad (3.121)$$

これを用いると次のように，調和振動子の波動方程式に帰着する．

$$-(\hbar^2/2\mu)d^2f/ds^2+\frac{a}{2}s^2f=E_{vib}f \quad (3.122)$$

ここで a，s，E_{vib} は以下の式で表わされる．

$$\begin{aligned} a &= k+6E_{rot}/R_e^2 \\ b &= E_{rot}R_e/\{3E_{rot}+kR_e^2/2\} \\ s &= t-b \\ E_{rv} &= -bR_eE_{rot} \\ E_{vib} &= E'-(E_{rot}+E_{rv}) \end{aligned} \quad (3.123)$$

分子の**振動エネルギー準位** E_{vib} は，質量 μ，力の定数 a の調和振動子のエネルギー準位と一致し，次のように書かれる（式（1.48），（1.49）参照）．

$$E_{vib}=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu \qquad (v=0,1,2,\cdots) \quad (3.124)$$

ここで v は分子振動の量子数である．分子振動の振動数 ν は式（1.46）と同じ形の次式で与えられる（a は J によって変るが $J=0$ では $a=k$ となる）．

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{\mu}} \quad (3.125)$$

以上の結果から，振動回転運動を行う二原子分子のエネルギー準位の公式は，次のようにまとめられる．

$$E=E_{el}+E_{vib}+E_{rot}+E_{rv} \quad (3.126)$$

この式は分子のエネルギーを表わし，それが，**電子エネルギー**（E_{el}），**振動エネルギー**（E_{vib}），**回転エネルギー**（E_{rot}），**振動回転相互作用エネルギー**

(E_{rv}) の総和に等しいことを示している[a]. E_{rv} は回転の量子数 J が小さいときには無視でき，$E=E_{\mathrm{el}}+E_{\mathrm{vib}}+E_{\mathrm{rot}}$ となる[b].

波動関数 Ψ は，式 (3.109)，式 (3.113) などから，電子波動関数 $\psi_{\mathrm{el}}=\psi_j$，振動波動関数 $\psi_{\mathrm{vib}}=v$，回転波動関数 $\psi_{\mathrm{rot}}=Y$ の積の形で与えられる.

$$\Psi = \psi_{\mathrm{el}}\cdot\psi_{\mathrm{vib}}\cdot\psi_{\mathrm{rot}} \tag{3.127}$$

多原子系の振動

断熱ポテンシャルに安定な核配置が存在すれば，多原子系もその平衡点の付近で**振動運動**（系内の核の相対的位置関係が変化する運動）を行う．その特性は断熱ポテンシャルの平衡点付近での性質，とくに 2 次微分で定まり，それがわかれば，古典力学の微小振動の問題として扱って構わない.

N 原子系の核の位置を定める変数の総数は $3N$ である．したがって，核の運動の**自由度**は $3N$ であるが，そのうちの 3 は N 原子系全体の並進運動に相当する．振動と回転の相互作用を無視すると，系全体の回転運動は核間（原子間）の相対位置を変えないと考えてよい．回転運動の自由度は，一直線上に原子が並んだ**直線型**の系では 2 に，**非直線型**の系では 3 になる[c]．よって振動運動の自由度は，直線型の系では $3N$-5，非直型の系では $3N$-6 となる.

さて，振動運動の古典力学エネルギーが次式で与えられたとしよう.

$$E_{\mathrm{vib}} = \sum_i\left\{\frac{1}{2}\mu_i(dx_i/dt)^2+\frac{1}{2}k_ix_i^2\right\}+\frac{1}{2}\sum_{i>j}k_{ij}x_ix_j \tag{3.128}$$

ここで x_i は振動運動の座標変数であり，第 1 項は復元力 $-k_ix_i$ を受けて単振動する質量 μ_i の質点のエネルギーに対応する．もしも第 2 項が存在しなければ，これはそのまま $\nu_i=(k_i/\mu_i)^{1/2}/2\pi$ の振動数をもつ調和振動子の集団

---

a) 並進運動のエネルギー（**並進エネルギー**）E_{tr} も含めると，分子のエネルギー E は一般に，$E=E_{\mathrm{tr}}+E_{\mathrm{el}}+E_{\mathrm{vib}}+E_{\mathrm{rot}}+E_{\mathrm{rv}}$ と書かれる.

b) 式 (3.121) の展開において第 1 項しか考慮しなければ E_{rv} は自動的に無視され，容易に $E=E_{\mathrm{el}}+E_{\mathrm{vib}}+E_{\mathrm{rot}}$ となることがわかる．ただし，$\nu=(1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$ となるため，回転状態の相異による分子振動の振動数 ν の変化は考慮されない.

c) 3 次元の立体の回転運動の自由度は一般に 3 である．ただし，直線上に核が配置されると，その直線を軸とする座標回転に際し，核の位置は変化しないから波動関数の絶対値の 2 乗も不変であり，回転の自由度は一つ減少する.

に相当する．$k_{ij} \neq 0$ の場合には，**基準座標**とよばれる新しい座標 Q_i

$$Q_i = \sum_j a_j x_j \tag{3.129}$$

を導入すると，E_{vib} は次の形に変換される．

$$E_{\text{vib}} = \sum_i \left\{ \frac{1}{2}(dQ_i/dt)^2 + \frac{1}{2}\lambda_i Q_i^2 \right\} \tag{3.130}$$

この変換は，2次形式の標準化という数学の問題にほかならない．この手続により λ_i が求められれば，各振動子の振動数 ν_i は，$\mu_i \to 1$，$k_i \to \lambda_i$ の場合に相当するため，次式により，求められる．

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda_i} \tag{3.131}$$

これが各基準座標に対応する**基準振動**の固有振動数である．結局，多原子系の振動運動のエネルギー準位は各基準振動のエネルギー準位の和の形になる．

$$E_{\text{vib}} = \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \qquad (v_i = 0, 1, 2, \cdots) \tag{3.132}$$

ここで v_i は各基準振動の量子数である．

図3.6に分子の**基準振動様式**の例を示す．H_2O は非直線型三原子分子で

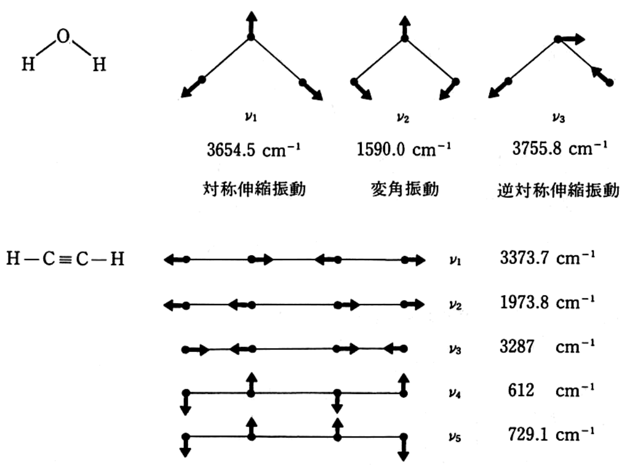


図 3.6　分子の基準振動

あるから，基準振動の様式数は，3×3−6=3 である．主として OH 結合が伸縮する**対称伸縮振動** ν_1 と，**逆対称伸縮振動** ν_3 は振動数が高く，結合角 HOH が主として変化する**変角振動** ν_2 は振動数が低い．直線型四原子分子のアセチレンの基準振動様式数は，3×4−5=7 であるが，観測される相異なる振動数は図 3.6 の ν_1～ν_5 の 5 種類である．変角振動の ν_4 と ν_5 は，分子軸を含み互いに直交する二つの面内で同等な振動が可能であるため，それぞれ，二重縮重の振動である．この縮重を考慮すると，振動様式数は 7 となり，上の予想と一致する．図 3.6 の例からわかるように，多原子分子の分子振動は特定の二原子間の結合のみが伸縮する単純な振動ではなく，3 個以上の原子（核）の集団運動である．

内部座標と GF 行列法

式 (3.128) が最初から与えられていれば話は単純だが，一般にはそうとは限らない．そこで，多原子系の基準振動の基準座標と固有振動数を求める方法として広く用いられている **GF 行列法**について述べる[26]．

多原子系の核の相対位置を変える変数を**内部座標**という．振動運動の自由度に等しい独立な内部座標を用いて断熱ポテンシャルを表わし，内部座標に対して力の定数を導入する．内部座標としては，核間距離，結合角などの平衡値からのずれが用いられる．

n 個の内部座標の全体をベクトル $\boldsymbol{r}=(r_1, r_2, \cdots, r_n)$ で表わし，N 個の核の平衡点からの微小変化を示すデカルト座標の全体をベクトル $\boldsymbol{x}=(x_1, y_1, \cdots, z_N)$ で表わすと，両者の関係は行列 $\boldsymbol{B}$ により次のように書かれる．

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{B}\boldsymbol{x} \tag{3.133}$$

断熱ポテンシャル u が内部座標の 2 次形式で表わされるとすると，

$$u = \frac{1}{2}\boldsymbol{r}^t\boldsymbol{F}\boldsymbol{r} = \frac{1}{2}\sum_i f_{ii}r_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i>j}(f_{ij}+f_{ji})r_ir_j. \tag{3.134}$$

ここで $\boldsymbol{r}^t$ は $\boldsymbol{r}$ の転置ベクトル（$\boldsymbol{r}$ を縦ベクトルとすると $\boldsymbol{r}^t$ は同じ成分をもつ横ベクトル），$\boldsymbol{F}$ は f_{ij} を要素とする行列であり，**$\boldsymbol{F}$ 行列**とよばれる．f_{ij} は一般的な**力の定数**であり，断熱ポテンシャル u の具体形が知られていれば，次式により求められる．

$$f_{ij} = (\partial^2 u/\partial r_i \partial r_j) \tag{3.135}$$

核の運動エネルギーの総和 T についても上と同様の表記法を用いると，

$$T = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{x}}^t \boldsymbol{M}\dot{\boldsymbol{x}} = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{r}}^t (\boldsymbol{B}^t)^{-1}\boldsymbol{M}\boldsymbol{B}^{-1}\dot{\boldsymbol{r}} = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{r}}^t (\boldsymbol{B}\boldsymbol{M}^{-1}\boldsymbol{B}^t)^{-1}\dot{\boldsymbol{r}} = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{r}}^t \boldsymbol{G}^{-1}\dot{\boldsymbol{r}}. \tag{3.136}$$

ここで $\dot{\boldsymbol{x}}$，$\dot{\boldsymbol{r}}$ は $\boldsymbol{x}$ および $\boldsymbol{r}$ の時間微分を表わす．行列 $\boldsymbol{M}$ は $\boldsymbol{x}$ に対応する $3N$ 行 $3N$ 列の正方行列であって，対角要素以外はすべて 0，対角要素の値は各座標に対応する核の質量に等しい．最後に現われた行列

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{B}\boldsymbol{M}^{-1}\boldsymbol{B}^t \tag{3.137}$$

は $\boldsymbol{G}$ **行列**とよばれ，多原子系を構成する核の質量と幾何学的配置によって定まる．求める基準座標の全体をベクトル $\boldsymbol{Q}$ で表わすと，内部座標 $\boldsymbol{r}$ との関係は行列 $\boldsymbol{L}$ を用いて次のように書ける．

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{L}\boldsymbol{Q} \qquad \text{または} \qquad \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{r} \tag{3.138}$$

$T+u$ は N 原子系の振動エネルギーを表わし，内部座標 $\boldsymbol{r}$ の 2 次形式になっているから，式 (3.138) の $\boldsymbol{L}$ 行列を適当に選ぶことによって基準座標 $\boldsymbol{Q}$ の標準 2 次形式の形に変換される．

$$T+u = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{Q}}^t\dot{\boldsymbol{Q}} + \frac{1}{2}\boldsymbol{Q}^t\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{Q} \tag{3.139}$$

ここで $\boldsymbol{\Lambda}$ は各基準振動の固有振動数 ν_i を定める固有値 $\lambda_i = (2\pi\nu_i)^2$ をその対角要素にもつ対角行列である．

古典力学の運動方程式を用いると，上で求めた u と T より，容易に次式が導かれる．

$$\boldsymbol{G}\boldsymbol{F}\boldsymbol{L} = \boldsymbol{L}\boldsymbol{\Lambda} \tag{3.140}$$

基準振動を決定する問題は，この式を満たす $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{\Lambda}$ を定める問題（$\boldsymbol{G}$ と $\boldsymbol{F}$ の積から作られる行列の固有値問題）と同等である[a]．この問題はすでに述べた永年方程式を解く問題と同様に，電子計算機を用いると容易に解かれる．

---

a）振動の自由度よりも多数の内部座標を用いると，線型独立性が損われるため具合が悪いことがある．これを**座標過剰**という．ただし，解き方によっては過剰分の 0 固有値が $\boldsymbol{\Lambda}$ の対角成分に現われるだけで，困難は生じない．

多原子分子の回転

多原子分子の回転運動については，3種の回転軸を**慣性の主軸**とする**主慣性モーメント** I_1, I_2, I_3 が定義される[a]．主慣性モーメントの値がすべて異なる分子を**非対称コマ**といい，一つだけ異なる（$I_1=I_2\neq I_3$）分子を**対称コマ**という．また，すべて等しい（$I_1=I_2=I_3$）分子を**球対称コマ**という．直線型分子は $I_1=I_2=I\neq I_3=0$ となるから，剛体回転子の取扱いに帰着する．

回転運動に関する角運動量演算子を $\hat{\boldsymbol{J}}$ とし，主軸方向の成分をそれぞれ $\hat{J}_1$, $\hat{J}_2$, $\hat{J}_3$ とすると[b]，Hamilton 演算子に含まれる回転項は次のように書ける．

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2}\sum_i \hat{J}_i{}^2/I_i \tag{3.141}$$

対称コマ分子では，$I_1=I_2=I_\perp$, $I_3=I_\parallel\neq I_\perp$ とおけ，分子に固定する z 軸を $I_\parallel$ の主軸の向きにとると，$\hat{H}_{\text{rot}}$ は次のように表わされる．

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \left(\frac{1}{2I_\perp}\right)\hat{\boldsymbol{J}}^2+\left(\frac{1}{2I_\parallel}-\frac{1}{2I_\perp}\right)\hat{J}_z{}^2 \tag{3.142}$$

$\hat{\boldsymbol{J}}^2$ と $\hat{J}_z$ は可換であるから，$\hat{\boldsymbol{J}}^2$ の量子数 J と $\hat{J}_z$ の量子数 $K(K=J, J-1, \cdots, -J)$ を用いて，回転のエネルギー準位 E_{rot} は次のように表わされる．

$$E_{\text{rot}} = B'J(J+1)+(A'-B')K^2 \tag{3.143}$$

ここで $B'=\hbar^2/2I_\perp$, $A'=\hbar^2/2I_\parallel$．球対称コマ分子ではさらに $A'=B'$ となるため，E_{rot} は次のようになり，形式的に剛体回転子の場合と一致する．

$$E_{\text{rot}} = B'J(J+1) \tag{3.144}$$

---

a) 核の質量を m_i，直交座標を x_i, y_i, z_i とすると，**慣性テンソル**とよばれる行列 $\boldsymbol{I}$ が次のように定義される．

$$\boldsymbol{I} = \begin{pmatrix} \sum_i m_i(y_i{}^2+z_i{}^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i y_i x_i & \sum_i m_i(x_i{}^2+z_i{}^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i z_i x_i & -\sum_i m_i z_i y_i & \sum_i m_i(x_i{}^2+y_i{}^2) \end{pmatrix}$$

これは対称行列であるから，適当な直交行列 $\boldsymbol{A}$ を用いて，直交変換により対角形 $\boldsymbol{I}'$ に変換される．

$$\boldsymbol{A}^t\boldsymbol{I}\boldsymbol{A} = \boldsymbol{I}' = \begin{pmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{pmatrix}$$

新しく選ばれた回転軸を慣性の主軸といい，対角成分を主慣性モーメントという．

b) $\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3$ は空間に固定した座標軸 X, Y, Z に対する $\hat{\boldsymbol{J}}$ の成分 $\hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z$ と等しいとは限らない．

$B'=hcB$ とすると，B は波数単位（cm^{-1} を用いることが多い）の量となり，**回転定数**とよばれる．

Hellmann-Feynman の定理と核に働く力

断熱ポテンシャル $u(R)$ の形状は，多原子系の構造と反応を論ずる上で重要である．とくにその勾配$\left(\dfrac{\partial u}{\partial R}\right)$は，核に働く力の大きさと方向を与える量であるため，結合力の本質と関係するとともに，核配置の平衡点を探し求める際に，効率よく平衡点を見出すための道標となる．次に記す定理（1937〜1939年）は，一般的なものであるが，$u(R)$ の勾配に適用すると，とくに利用価値が高い．

Hellmann-Feynman の定理

あるパラメータ λ について，$\hat{H}(\lambda)\Psi(\lambda)=E(\lambda)\Psi(\lambda)$ が成り立つならば，

$$\partial E/\partial\lambda = \int \Psi^*(\partial\hat{H}/\partial\lambda)\Psi dq. \tag{3.145}$$

証明：$E=\int\Psi^*\hat{H}\Psi dq$ であるから，両辺を λ で微分すると，

$$\partial E/\partial\lambda = \int(\partial\Psi^*/\partial\lambda)\hat{H}\Psi dq+\int\Psi^*(\partial\hat{H}/\partial\lambda)\Psi dq+\int\Psi^*\hat{H}(\partial\Psi/\partial\lambda)dq \tag{3.146}$$

ここで第1項には $H\Psi=E\Psi$ を用い，第3項には $\hat{H}$ が Hermite 演算子であることを考慮した上で，$\hat{H}^*\Psi^*=E\Psi^*$ を用いると，次式が得られる．

$$\partial E/\partial\lambda = E\partial(\int\Psi^*\Psi dq)/\partial\lambda+\int\Psi^*(\partial\hat{H}/\partial\lambda)\Psi dq \tag{3.147}$$

次に規格化条件 $\int\Psi^*\Psi dq=1$ を用いると第1項は消え，式 (3.145) が得られる．証明終．

この定理は $\hat{H}$ が Hermite 演算子であれば任意のパラメータ λ について成り立つため，断熱近似の電子波動方程式にもそのまま適用され，次式が成り立つ．

$$(\partial u/\partial R) = \int \psi^*(\partial\hat{H}_e/\partial R)\psi dr \tag{3.148}$$

ここで $u(R)$ は断熱ポテンシャルであり，$\hat{H}_e\psi=u\psi$ を満たすことを用いた．$\hat{H}_e=\hat{T}_e(r)+\hat{U}(R,r)$ であることを用いると，次式が得られる．

$$(\partial u/\partial R) = \int \psi^*(\partial\hat{U}/\partial R)\psi dr \tag{3.149}$$

α 番目の核の3次元座標の一成分 R_α にそって，その核に働く力 F_α は，

$$F_\alpha = -(\partial u/\partial R_\alpha) = -\int \psi^*(\partial \hat{U}/\partial R_\alpha)\psi dr. \qquad (3.150)$$

次に，多原子系の U は，核間の相互作用 $U_{\alpha\beta}$，電子間の相互作用 U_{ij}，核と電子の相互作用 $U_{\beta i}$ の 3 種類の部分に分けられることを用いると，核に働く力の本質がより明らかになる（以下，U に付される演算子記号を略す）．

$$U = \sum_{\alpha,\beta} U_{\alpha\beta} + \sum_{\beta,i} U_{\beta i} + \sum_{i,j} U_{ij} \qquad (3.151)$$

$\partial U_{ij}/\partial R_\alpha = 0$，$\partial U_{\beta i}/\partial R_\alpha = 0$ $(\alpha \neq \beta)$ となること，および，$\partial U_{\alpha i}/\partial R_\alpha$ は核 α が電子座標 r_i に存在する i 番目の電子に作用する電場の R_α 方向の成分 E_α と次の関係があることを示すことができる．

$$\partial U_{\alpha i}/\partial R_\alpha = -eE_\alpha(r_i) \qquad (3.152)$$

これを ψ^* と ψ ではさんですべての電子座標について積分すると，

$$\int \psi^*(\partial U_{\alpha i}/\partial R_\alpha)\psi dr = -e\int \rho_i(r_i) E_\alpha(r_i)\, dr_i. \qquad (3.153)$$

ここで $\rho_i(r_i)$ は，i 番目の電子を r_i の近くの微小体積 dr_i に見出す確率密度であり，**電子密度**（p. 141 参照）とよばれる．すべての電子が同等であることを考慮すると，核に働く力は結局，次のように書き表わされる．

$$F_\alpha = e\int \rho(x,y,z) E_\alpha(x,y,z)\, dxdydz - \sum_\beta \frac{\partial U_{\alpha\beta}}{\partial R_\alpha} \qquad (3.154)$$

ここで $\rho(x,y,z)$ はデカルト座標 (x,y,z) における**全電子密度**である．

$$\rho = \sum_i \rho_i \qquad (3.155)$$

式（3.154）から，核に働く力について以下の重要な結論が導かれる．

（i） 任意の核に働く力は，電子分布による静電気力（第 1 項）と他の核電荷による静電気力（第 2 項）からなる．

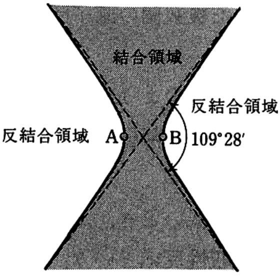


図 3.7　等核二原子分子の Berlin ダイアグラム
結合領域の電子（電子密度）は核 A と核 B を相対的に接近させ，反結合領域の電子（電子密度）は核 A と核 B を相対的に遠ざける力をもたらす．空間をこのように分割して図示したものを，**Berlin ダイアグラム**（1951 年）という．

（ii）　平衡点ではこれらが打消し合い，核には正味の力が作用しない．

（iii）　第2項は常に核間斥力として作用する．

（iv）　第1項が1対の核間に引力をもたらすか，斥力をもたらすかは，電子密度の分布に左右される．

（v）　全空間は，各点の電子密度が特定の1対の核を互いに結びつける力を与えるか否かに従い，**結合領域**と**反結合領域**に分割される（図3.7）．

ポテンシャル曲面と多原子系の構造変化

断熱ポテンシャル曲面の平衡点のうち，任意の核座標変化に対して極小となる安定平衡点を，**安定構造**という．安定構造以外の平衡点は，峠や山頂に相当する不安定平衡点であり，**遷移構造**とよばれる（図3.4参照）．ポテンシャル曲面が少なくとも1個の核座標について，無限大まで下り勾配を示すとき，その系はより少ない原子数のいくつかの**原子団**（原子・分子またはそれらのイオン）に解離した構造（解離構造）を取り得る．ある安定構造または解離構造から他のそれへと構造変化を起こすポテンシャル曲面上の谷底に沿うエネルギー最小経路を，**反応路**という．

絶対零度においては，分子・錯体・高分子・結晶など，安定構造をもつものは，その平衡点の付近で零点振動を行うのみで，構造が他のものに変ることはない．より多くのエネルギーが与えられると，一つの安定構造から遷移構造を通り越して他の安定構造へと変化する場合が生じ得る．高温になると他の構造に変化しやすいとき，その構造は**熱的に不安定**であるといわれる．

同じ組合せの原子からなる安定構造が複数あるとき，それらを**異性体**とよび，異性体間の構造変化を**異性化**という．通常の**化学反応**では，反応の前後の少なくとも一方に解離が含まれ，有限距離で結ばれた複数個の原子団の構成が変化する．

化学反応や異性化反応の多くは，高温ほど速く進む．このような場合，ポテンシャル曲面の峠を越すに要するエネルギー（**エネルギー障壁**）が小さいほど反応速度が大きくなる．

反応前後の構造のエネルギーを比べて，反応後の方が低いとき，**エネルギー放出性**反応といい，その逆の場合を，**エネルギー吸収性**反応という．

図3.8に，H-H-F三原子系が直線上で反応する場合のポテンシャル曲面を，R_{H-H} と R_{H-F} を変数に取り，等高線を用いて示す．この図から，反応

$$H_2 + F \longrightarrow H + HF$$

は，エネルギー放出性 (29 kcal/mol) 反応であり，反応のエネルギー障壁は 4.8 kcal/mol 以上であることがわかる．また，HF および H_2 の結合エネルギーは，それぞれ，139 kcal/mol および 110 kcal/mol であることもわかる．また，平衡核間距離は，$R_{H-H}=0.75$ Å，$R_{H-F}=0.93$ Å となっている．

Franck-Condon 原理

多原子系の構造変化は，基底電子状態ばかりでなく，励起電子状態のポテンシャル曲面においても起こる．ここでは，光の吸収または放出による電子状態の変化（**電子遷移**という）に伴う構造変化について述べる．

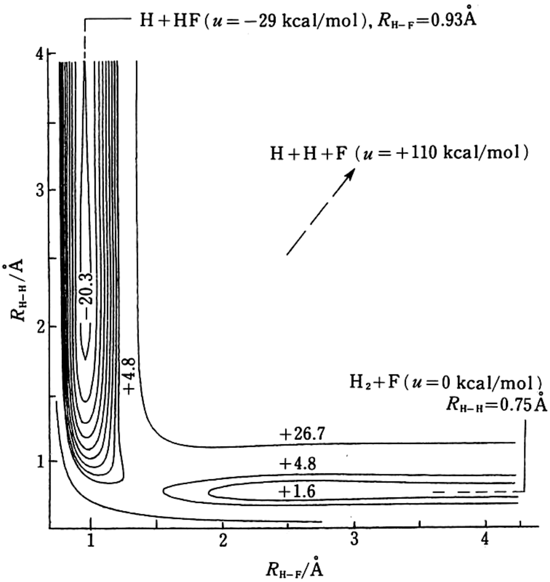


図3.8　反応系のポテンシャル曲面（H-H-F三原子系が直線上で反応する場合の $u(R_{H-F}, R_{H-H})$ の等高線図）

(C. F. Bender, P. K. Pearson, S. V. O'Neil and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **56**, 4626-4631 (1972))

電子遷移の過程は非常に速い（10^{-16} s 程度）ため，電子遷移に際して核の動きは無視できる．したがって，電子遷移は断熱ポテンシャル曲面（曲線）間で垂直に起こる．この規則を，**Franck-Condon 原理**（1925～1928 年）といい，核の位置が固定された電子遷移を**垂直遷移**という（図 3.9 参照）．また，垂直遷移直後の状態を，**Franck-Condon 状態**という．

遷移前の核の位置は，並進と回転を別にすると，振動運動の範囲に限られるから，遷移後の核の位置もこれに従って限定される．Franck-Condon 状態のエネルギーが，零点振動の水準よりも十分に高ければ，振動励起された状態が生じる．遷移後のポテンシャル曲面が斥力的で極小をもたなければ，

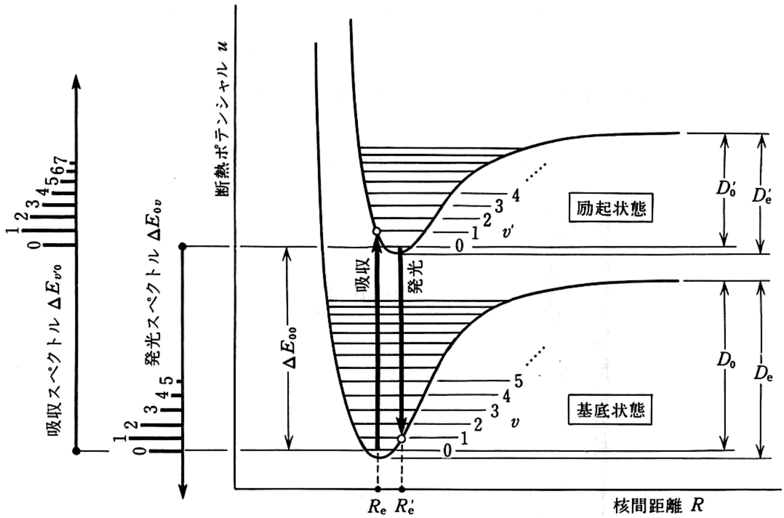


図 3.9　Franck-Condon 原理

R_e, D_e, D_0, v は基底状態の平衡核間距離 R_e，結合エネルギー D_e，解離エネルギー D_0，振動の量子数 v を表わす（分光学ではエネルギーの低い方の状態について，"を付す習慣があるが，ここでは省略する）．これらに対応する励起状態の量は，R_e', D_e', D_0', v' である．$D_e - D_0 (D_e' - D_0')$ は振動の零点エネルギーに等しい．基底状態の v と励起状態の v' の間の遷移エネルギーを $\varDelta E_{v'v}$ で表わすと，$\varDelta E_{00}$ は $v=0$ と $v'=0$ の間の 0—0 電子遷移エネルギーである．低温の熱平衡状態の分子の大多数は零点振動の状態にあるため，吸収スペクトルには $v' \leftarrow 0$ 遷移のピークが現われ，発光スペクトルには $0 \rightarrow v$ 遷移のピークが現われる．電子遷移は核がほとんど動かないうちに，図に太い垂直の線で示した垂直遷移として起こると考えてよく，そのために，図中に○印で示した Franck-Condon 状態に最も近い振動準位への遷移に対応するピーク（図の例では，$\varDelta E_{10}$ または $\varDelta E_{01}$）が最も強くスペクトル中に現われる．このようなスペクトルの**振動構造**を調べることにより，電子遷移に伴う分子構造の変化が研究される．

解離が起こる．また，極小があっても，結合エネルギーを越える状態に遷移すると解離が起こる．解離生成物が他の物質と出合う実験条件では，さらに種々の反応が起こることもある．光学遷移に引続いて起こる反応を，一般に**光化学反応**という．

非断熱効果

断熱近似は核の運動が遅く，核の動きに伴って電子状態が急激に変化しない場合に有効だが，これらの条件が崩れると近似の破れによる**非断熱効果**が無視できなくなる．とくに，励起電子状態のポテンシャル曲面が，他の電子状態のそれと接近するか交差する場合には，非断熱効果が大きくなる．このため，光の吸収によって電子励起された系が，ある時間ののちに他の電子状態の振動・回転励起状態に転化することがある．これを**無放射過程**という．この過程は，光を吸収した系が再び光を放出する発光過程（p. 277 参照）と区別される．無放射過程によって，電子励起エネルギーが振動・回転運動のエネルギーに変化し，熱エネルギーに転化することを，**無放射的失活**という．

3.4 分子軌道法

線型結合法

2 章で学んだように，多電子原子の波動関数は一電子の関数を用いて組み立てられる．また，3 章の最初に学んだように，一電子の関数を求める問題はオービタルを定める問題に帰着し，Hartree-Fock や Roothaan の SCF 法が利用される．同様の考え方は，分子などの多原子系の電子波動関数を求める問題にも適用される．分子のオービタルを**分子軌道**（Molecular Orbital, **MO**）といい，分子軌道を求め，また，それを用いて分子の諸性質を論じる方法を**分子軌道法**（**MO 法**）という．分子軌道 $\phi(\boldsymbol{r})$ は，ふつう，あらかじめ用意された**基底関数**とよばれる何個かの関数群 $\{\chi_q(\boldsymbol{r})\}$ の線型結合として表わされ，変分法を用いて線型結合の係数が定められる[a]．

---

a) これを線型結合近似の分子軌道法という．ここでは分子を直接の対象として話を進めるが，この方法は，単一の原子や複数の分子集団にも適用される．

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_q C_q \chi_q(\boldsymbol{r}) \qquad (3.156)$$

基底関数として採用される関数は，原理的にはどのようなものでもよいが，実際には，変分法の究極目標であるエネルギー最小化と計算上の手間の省力化との両方を考慮して，適当な妥協策が取られるため，いろいろな流儀の**基底関数系**が使用されている．最も伝統的な基底関数系は，分子を構成する原子のオービタル (Atomic Orbital, **AO**)[a] からなり，これに基づく線型結合法を **LCAO** (Linear Combination of Atomic Orbitals) **法**という．LCAO 法による分子軌道の例を二原子分子 AB について示すと，次のようになる．

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_j C_{\mathrm{A}j} \chi_{\mathrm{A}j}(\boldsymbol{r}) + \sum_j C_{\mathrm{B}j} \chi_{\mathrm{B}j}(\boldsymbol{r}) \qquad (3.157)$$

ここで $\chi_{\mathrm{A}j}$，$\chi_{\mathrm{B}j}$ はそれぞれ原子 A および原子 B のオービタルである．添字 j は，1s，2s，$2p_x$，$2p_y$，$2p_z$ などの AO を表わす．無数の AO をすべて考慮するわけにはいかないから，高い励起状態を問題にしない限り，通常は価電子の AO までにとどめ，それよりエネルギーの高い AO は考慮しない．この方針によって選ばれた AO を用いる基底関数系を**最小基底**という．表 3.2 に最小基底と通常よばれる各原子の AO の範囲を示す．最小基底に含まれない AO は**分極関数**とよばれ，陰イオンや高い励起状態の計算に用いると，計算精度が向上する．分子中では価電子の運動が単独の原子の場合と比べて大きく修正されることを考慮して，価電子の AO に含まれるパラメータの値を変更し，電子分布の動径方向の広がりが異なる 2 組の原子価 AO を用いると，結合状態に関係する計算の精度が高められる．このように価電子の AO を複数組用いる基底関数系を**分離原子価基底**という．式 (3.157) を拡張して次式の形で与えられる多原子分子の分子軌道を，一般に **LCAO-MO** という．

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mathrm{A}} \sum_j C_{\mathrm{A}j} \chi_{\mathrm{A}j}(\boldsymbol{r}) \qquad (3.158)$$

ここで使用される AO について，とくに断らない限り次のように約束しておくと都合がよい．(i) AO としては規格化された実関数を用いる．こうすると，係数 C も実数に限ってよいから，$\phi(\boldsymbol{r})$ も実関数となる．複素関数を使用する例は，周期性のある系など，特殊な場合に限られる．(ii) 同種の AO の位相はどの原子についても共通の基準で定める．たとえば，$2p_x$ 軌道の関

a）厳密な原子オービタルばかりでなく，近似的なものも用いられる．

表 3.2 最小基底

原子	基底として用いられる原子軌道(AO)とその数											使用されるAOの総数
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	
H, He	1											1
Li～Ne	1	1	3									5
Na～Ar	1	1	3	1	3							9
K, Ca	1	1	3	1	3		1	3				13
Sc～Kr	1	1	3	1	3	5	1	3				18
Rb, Sr	1	1	3	1	3	5	1	3		1	3	22
Y～Xe	1	1	3	1	3	5	1	3	5	1	3	27

数値がそれぞれの原子を中心にして x 軸の正の方向で正となるようにする．この約束を破ると，線型結合の係数も含めてAOの重ね合せによる効果を論ずるときに混乱しやすくなり，計算結果の解析に支障をきたす．

SCF-MO 法

分子軌道の係数 $\{C_{Aj}\}$ を，Roothaan の方法によって定める方法を SCF-MO 法という．断熱近似を前提とするため，電子 Hamilton 演算子 $\hat{H}_e$ を用いる．$\hat{H}_e$ は式 (3.8) と同様に，一電子演算子 $\hat{h}(i)$，二電子演算子 $\hat{g}(i,j)$ を用いて表わされるが，さらに，**核間反発エネルギー**項 U_N が付加わる．

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i>j} \hat{g}(i,j) + U_N \tag{3.159}$$

$\hat{h}(i)$ は i 番目の電子と核 A との距離 r_{iA} を含み，次のように書かれる．

$$\hat{h}(i) = -(\hbar^2/2m)\nabla_i{}^2 - \sum_A Z_A e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{iA}) \tag{3.160}$$

$\hat{g}(i,j)$ は i 番目と j 番目の電子間の距離 r_{ij} を含み，次のようになる．

$$\hat{g}(i,j) = e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{ij}) \tag{3.161}$$

U_N は，核 A と核 B の距離 R_{AB} を含み，次式で与えられる．

$$U_N = \sum_{A>B} Z_A Z_B e^2/(4\pi\epsilon_0 R_{AB}) \tag{3.162}$$

求める LCAO-MO は式 (3.158) の形に書かれるが，簡略に記すためにAと j をまとめて q で表わすことにする．

$$\phi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mathrm{A}}\sum_{j} C_{\mathrm{A}ji}\chi_{\mathrm{A}j}(\boldsymbol{r}) = \sum_{q} C_{qi}\chi_q(\boldsymbol{r}) \tag{3.163}$$

式 (3.14) より，$\{C_{qi}\}$ を定める方程式は，次のように書ける．

$$\sum_{q}(F_{pq} - \epsilon_i S_{pq})C_{qi} = 0 \tag{3.164}$$

ここで S_{pq} は AOp と AOq の重なり積分である．

$$S_{pq} = \int \chi_p{}^* \chi_q d\boldsymbol{r} \tag{3.165}$$

F_{pq} は Fock 行列の要素であり，次式で与えられる．

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_{r}\sum_{s} P_{rs}\left\{\langle pr|qs\rangle - \frac{1}{2}\langle pr|sq\rangle\right\} \tag{3.166}$$

ここで H_{pq} は**コア積分**，$\langle pr|qs\rangle$ は**二電子積分**とよばれる．

$$H_{pq} = \int \chi_p{}^* \hat{h} \chi_q d\boldsymbol{r} \tag{3.167}$$

$$\langle pr|qs\rangle = \int \chi_p{}^*(1)\chi_r{}^*(2)\,\hat{g}\,(1,2)\chi_q(1)\chi_s(2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{3.168}$$

P_{rs} は**密度行列**の要素であり，i 番目の分子軌道に収容される電子の数（占有数）を n_i とすると，次式で与えられる．

$$P_{rs} = \sum_{i} n_i C_{ri}{}^* C_{si} \tag{3.169}$$

$\{\phi_i\}$ から組み立てた行列式波動関数による $\hat{H}_{\mathrm{e}}$ の期待値は，断熱ポテンシャル u に相当し，次式で表わされる．

$$u = \frac{1}{2}\sum_{r}\sum_{s} P_{rs}(F_{rs} + H_{rs}) + U_{\mathrm{N}} \tag{3.170}$$

SCF-MO 法の基本的な計算手順は，すでに述べた Roothaan の SCF 法と同じである．実際の計算には電子計算機が用いられるので，ここでは計算の手順の概略をフローチャートの形で図 3.10 に示す．

計算の第 1 段階では，対象とする系に含まれる核とその位置座標，および，全電子数を指定する．また，各核を中心とする基底関数（AO）を指定する．中性の分子を計算の対象とするときは，その構成要素である各々の原子について，（i）原子番号，（ii）位置座標，（iii）基底関数を入力データとして用意する．そのうち，基底関数については，あらかじめ標準的なセットをいくつか用意しておけば，どのセットを用いるかだけ指定すればよい．

計算の第 2 段階では，種々の積分値を求める．多原子分子の場合，この計算をまともに行うと膨大なものとなる．ちなみに，二電子積分は p，q，r，

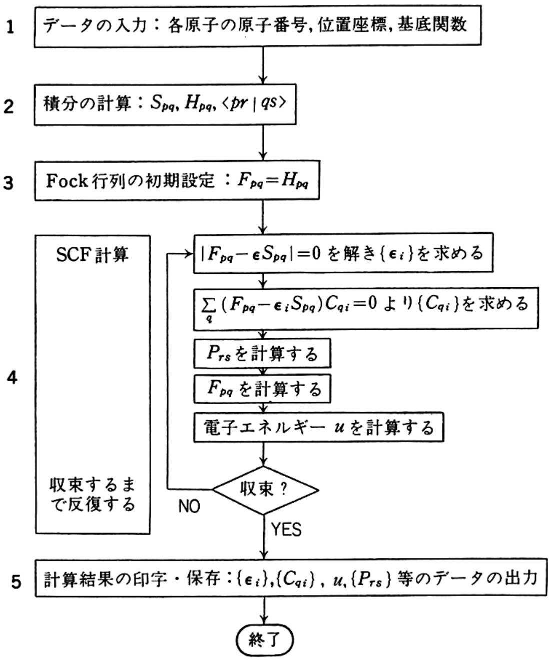


図 3.10 SCF-MO 計算の手順

s 4 個の添字をもつから，最小基底のベンゼン C_6H_6 の計算で，基底の総数は $6\times5+6\times1=36$ になり，積分の総数は $36^4=1{,}679{,}616$ にもなる[a)]．このような計算を SCF の操作で毎回やり直すのは無駄であるから，一度計算したら保存し，必要に応じて使うようにする．そのために，非常に多くの記憶容量が必要になる．

計算の第 3 段階では，SCF 計算の初期設定を行う．係数 $\{C_{qi}\}$ の初期値を知る必要から生じる操作であるため，別途の方法で $\{C_{qi}\}$ の推定が可能であるときは，それを補助入力データとして読み込み，P_{rs} のところから，計算を進める．ふつうは $\{C_{qi}\}$ が未知であるため，F_{pq} の表式（3.166）中の P_{rs} をすべて 0 とおいたことに相当する近似を用いる．すなわち，第 2 段階ですで

---

a）例にあげたベンゼンの場合には，同種の原子が多く，また，対称性がよいため，種々の工夫により実際に必要な積分の個数を，かなり減らすことが可能である．

に用意されている H_{pq} を，F_{pq} として代用する．

計算の第4段階は，SCF 計算の中心部分であり，SCF になるまでこの段階の計算は繰返される．前段階で定められた F_{pq} と，第2段階で用意してある S_{pq} を用いて永年方程式を解き，分子軌道の軌道エネルギー ϵ_i を求める．次に各 ϵ_i に対応する係数 C_{qi} を求める．実際には，ϵ_i と C_{qi} は，固有値と固有ベクトルを求める方法 (p. 89 参照) によって，同時に求められる．ϵ_i を小さい順に番号付し，どのオービタルまで電子が収容されるかを全電子数（第1段階で既知）に照らして定め，式 (3. 169) により，P_{rs} を計算する．第2段階で準備した H_{pq} と $\langle pr|qs \rangle$ を用い，P_{rs} と合わせて式 (3. 166) より F_{pq} を求める．次に，式 (3. 170) を用いてエネルギー u を計算する．この値は記憶させておき，次回に新しい値が求められたら，比較する．u の値の変化が，前回と比べて一定値（あらかじめ設定した小さな値）以下になったら SCF 操作は収束したとみなして次の段階に進む．収束の条件が満たされないときは，この段階の最初に戻って，同じ操作を繰返す．

計算の第5段階では，計算結果の印字・保存等を行う．計算終了．

以上で特定の核配置に対する SCF-MO 計算のあらましを述べた．断熱ポテンシャル曲面を求めるためには，第1段階の位置座標データを変更して，上述の SCF 計算を行い，種々の核配置につき，1点1点，u の値を求める必要がある．

断熱ポテンシャル u の極小点を探す問題は，**構造最適化**とよばれる．構造最適化は u の微分，すなわち，断熱ポテンシャルの勾配がわかれば，1点1点 u を計算するよりも，はるかに能率よく行われる．この方法を**エネルギー勾配法**というが，その詳細は後述する（p. 136～137 参照）．

SCF-MO 計算では，精度と能率の向上の都合上，何らかの妥協策が取られるために，方法と結果に任意性が生じる．基底関数の選択に任意性があるほかは，すべて手ぬきせずに計算する方法を，***ab initio* MO 法**という．*ab initio* 法の計算結果は使用する基底関数系によって異なるが，基底関数系が完全系に近づけば，計算結果も究極の極限に到達すると考えられる．この究極的な結果は，Hartree-Fock の SCF 法の解になるはずであることから，**Hartree-Fock 極限**とよばれる．*ab initio* 法では，いかに能率よくこの極限

に迫るかが課題となっている．計算の目的の多くは，実験の予測と解釈にあることから，その目的を能率よく達成するために，計算の一部を経験に頼って評価する方法も用いられている．これを**半経験的 MO 法**という[a]．この方法では，計算に必要な積分値を実際に積分して求める代りに，実験との比較に基づく経験的な評価で済ませ，計算が簡略化される．その際に，分子中の電子の一部を直接考慮せずに，その効果を実効的なポテンシャルやそれを反映する実効的積分値で近似する簡便法も種々試みられている[b]．

基底関数——Slater 型オービタル（STO）

前述したように，SCF-MO 法の計算精度は基底関数の選び方に依存する．ここでは，歴史的な経緯を踏まえて，**Slater 型オービタル**について述べる．

一般に原子のオービタルは動径部分と角度部分の積の形に表わされる．

$$\phi_{nlm} = R'_{n,l}(r)\, Y_{l,m}(\theta, \varphi) \qquad (3.171)$$

Slater（1930 年）は，動径部分 $R'_{n,l}(r)$ を近似的に定める方法として，以下の規則（**Slater の規則**）を提案した．まず，$R'_{n,l}(r)$ を次式で表わす．

$$R'_{n,l}(r) = Ar^{n^*-1}\mathrm{e}^{-(Z-s)r/n^*a_\mathrm{B}} \qquad (3.172)$$

ここで A は規格化定数であり，次式によって定まる．

$$\int_0^\infty |R'_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1 \qquad (3.173)$$

n^* は主量子数 n に対応する定数であり，次の規則によって定められる．

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

s はしゃへい定数であり，これによって原子番号 Z の原子核の有効核電荷 $(Z-s)$ が定められる．s を見積もるために，オービタルを，その空間分布が核から近い順に次のように左から右へ，縦線で区切って群に分けて並べる．

---

a） PM3 法，AM1 法，MNDO 法，CNDO 法，PPP 法など，種々の方法がある[21]．

b） 直接考慮する電子の範囲により，**原子価電子近似**，**π 電子近似**などがある．原子価電子近似では，結合状態や反応性は価電子に支配されるという考えに従い，価電子のみを陽に扱い，内殻電子は原子核に付属するものとして除外するが，その際に原子核の正電荷量は実効的なパラメータで置換えられる．π 電子近似では，平面状の不飽和炭化水素などの面の上下方向を向く p 軌道の電子が π 電子とよばれてとくに重要なので，それだけが考慮される．

$$| 1s | 2s, 2p | 3s, 3p | 3d | 4s, 4p | 4d | 4f | 5s, 5p | 5d |$$

左側の群は核からみてより内側に，右側の群はより外側に電子分布をもつこと，また，ns と np は一般にほぼ同程度の距離のところに分布することが考慮されたものである．各n，l で指定されるオービタルの電子に対するしゃへい定数 s の値は，いま問題にしている原子に含まれる電子のうち，着目している電子を除くすべての電子からのしゃへい効果の総和として与えられるものとする．各電子からの s への寄与は，次の規則によって定める．

（i）　着目する電子が属す群より外側の群に属す電子の寄与は 0 とする．

（ii）　着目する電子と同じ群に属す電子の寄与は各々0.35 とする．ただし，1s の場合は例外的に 0.30 とする．

（iii）　着目する電子が s, p 群に属すときは，n が 1 だけ小さい群の電子の寄与は 0.85 とし，さらに内側の群の電子の寄与は，各々 1 とする．

（iv）　着目する電子が d 群または f 群に属すときは，内側の電子の寄与は，各々 1 とする．

以上の規則を用いて得られる原子オービタルを，**Slater オービタル**という．式 (3.172) において，$n^*=n$，$(Z-s)/n^*a_B=\zeta$ とすると，R' は次のように書かれる．

$$R'_{n,l}(r) = Ar^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{3.174}$$

分子を対象とする計算の場合，Slater の規則を用いずに，ζ の値を別途に定めて使用することが多い．この場合は，Slater オービタルとはよばずに Slater 型オービタル（**STO**）という．ここで ζ は**軌道指数**とよばれる[a]．

STO の公式，具体形の例，および，特色を以下にまとめて示す．

---

a）STO の ζ は，Slater の規則を出発点として，各原子のエネルギーが最小となるように，最適化されている．ただし，これをそのまま分子の計算に利用すると一般によくない．変分法の主旨を徹底させるためには，各分子のエネルギーが最小となるように，使用されるすべての STO の ζ を最適化することが望ましい．分子中に同等ではない同種原子がある場合には，各々独立に ζ を選ぶべきであるが，実際には共通の値が用いられることが多い．さらに簡略化した方法として，いくつかの代表的な分子について最適化した結果から，標準的な ζ の値が提案され，広く利用されている．このようにして得られた ζ の標準値と Slater の規則による ζ の値の比を**スケール因子**という．

なお，最小基底の範囲で STO を利用する方法は，特定の nl に対応する ζ の値が一つに限定されるため，single ζ 法とよばれる．これに対して，ζ 値の異なる STO を 2 個ずつ独立な基底関数として用いる double ζ 法，3 個ずつ用いる triple ζ 法などが，より精度を上げるための伝統的な基底関数拡張法として利用されている．

(STO の公式)

$$\phi_{nlm} = A_n r^{n-1} \mathrm{e}^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \tag{3.175}$$

$$A_n = (2\zeta)^{n+1/2}[(2n)!]^{-1/2} \tag{3.176}$$

(STO の具体形)

$\phi_{1s} = (\zeta_1{}^3/\pi)^{1/2} \exp(-\zeta_1 r)$
$\phi_{2s} = (\zeta_2{}^5/3\pi)^{1/2} r \exp(-\zeta_2 r)$
$\phi_{2p_x} = (\zeta_2{}^5/\pi)^{1/2} x \exp(-\zeta_2 r)$
$\phi_{3s} = (2\zeta_3{}^7/45\pi)^{1/2} r^2 \exp(-\zeta_3 r)$
$\phi_{3p_x} = (2\zeta_3{}^7/15\pi)^{1/2} rx \exp(-\zeta_3 r)$
$\phi_{3d_{xy}} = (2\zeta_3{}^7/3\pi)^{1/2} xy \exp(-\zeta_3 r)$
$\phi_{3d_{x^2-y^2}} = (\zeta_3{}^7/6\pi)^{1/2}(x^2-y^2) \exp(-\zeta_3 r)$
$\phi_{3d_{z^2}} = (\zeta_3{}^7/18\pi)^{1/2}(3z^2-r^2) \exp(-\zeta_3 r)$

(STO の特色)

長　　所	短　　所
(i) 単純な規則で求められる．	(i) 動径部分に l 依存性がない．
(ii) 動径部分が水素様原子の場合よりは単純で扱いやすい．	(ii) 水素様原子の動径関数は n が異なれば互いに直交するが，STO のそれは直交性を満たさない．
(iii) r が大きいところでの振舞は水素様原子の場合と同様で，$r \to \infty$ に対して正しい漸近特性を与え得る．	(iii) (ii) の原因となることであるが，$n \geqq 2$ の動径関数に本来あるべき節がない．
(iv) s 軌道が $r \to 0$ に対するカスプ条件 (p.134 参照) を満たし得る．	(iv) 計算の便宜上，Gauss 型オービタル (GTO) に劣る点が多い．

基底関数——Gauss 型オービタル (GTO)

Boys (1950 年) は，積分の実行がはるかに容易になるという理由で，$\mathrm{e}^{-\zeta r}$ の代りに $\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$ を含む **Gauss 関数**を基底関数として用いることを提案した．この型の基底関数は **Gauss 型オービタル (GTO)** とよばれる．最近の電子計算機プログラムの多くには GTO が採用されている．

GTO は一般に次式で表わされるものを基本とする．

$$g(L, M, N, \alpha) = Bx^L y^M z^N \mathrm{e}^{-\alpha r^2} \tag{3.177}$$

ここで L, M, N は 0, 1, 2 等の整数であるが，量子数 n, l, m とは異なる．B は規格化定数であり，α は動径依存性を定める定数である．表 3.3 に

実際に用いられているGTOの具体形を示す．

GTOを利用することの最大の利点は，STOを用いるよりも大幅に計算時間が短縮されることである．STOを用いたことに相当する計算も，各STOを n 個（ふつう，$n=2\sim6$）のGTOの線型結合で近似したもの（**STO-*n*G** とよぶ）を用いることにより，STO自身を用いるよりもはるかに容易に行われる．計算すべき積分の個数はGTOを用いると当然増加するが，個々の積分が圧倒的に容易なため，全体の計算時間はGTOの方が短くなる．

原子オービタル（AO）は一般に何個かのGTOの線型結合で表わされるが，その形（線型結合の係数）は各AOの種類によってほぼ定まり，どのような分子の計算をしているかには顕著によらない．そこで，いくつかのGTOの線型結合の係数を相対的に固定して，次の形の**縮約GTO** g^{C} を基底関数として用いる．

$$g^{\mathrm{C}} = \sum_{k=1}^{K} d_k g_k \tag{3.178}$$

ここで g_k は式（3.177）の型の基本GTOの相異なるものを，一つの添字 k をつけて示したものであり，d_k は線型結合の係数である．この d_k を固定すると，その相対値を一々決定する手間が省かれた分だけ，計算が大幅に簡略化される．縮約GTOを含む基底関数系として効率のよいものが種々に開発され，計算機センターのライブラリプログラム[a)]に内蔵されているので，専門家でなくても *ab initio* MO法による精密な計算がかなり手軽に行える．

実用的な観点からはGTOがSTOを凌駕したといってよいが，GTOにも短所がないわけではないので，問題点を以下に記す．

（i）　水素様原子の1s軌道とSlaterの1s軌道は完全に一致し，$r=0$ において次式を満たす．

$$[\partial\phi/\partial r]_{r=0}/[\phi]_{r=0} = -Z \tag{3.179}$$

ここで $[\quad]_{r=0}$ は原子核（原子番号 Z）の近傍で球平均を取りつつ $r\to0$ の極限値を求めることを意味する．この式は**カスプ条件**とよばれ，電荷間の相互作用ポテンシャルの性質から導かれるものであるため，多電子系の波動関数

a）　たとえば，東京大学大型計算機センターライブラリプログラム，GSCF 3，GAUSS 80 H，JAMOL 3, GAUSSIAN 86 など．

表 3.3 Gauss 型オービタル(GTO)[a]

s 関数

$$g_{\mathrm{s}} = g(0, 0, 0, \alpha) = (8\alpha^3/\pi^3)^{1/4}\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$

p 関数

$$g_{\mathrm{p}x} = g(1, 0, 0, \alpha) = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4}x\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$
$$g_{\mathrm{p}y} = g(0, 1, 0, \alpha) = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4}y\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$
$$g_{\mathrm{p}z} = g(0, 0, 1, \alpha) = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4}z\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$

d 関数[b]

$$g_{\mathrm{d}xy} = g(1, 1, 0, \alpha) = (2048\alpha^7/9\pi)^{1/4}xy\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$
$$g_{\mathrm{d}yz} = g(0, 1, 1, \alpha) = (2048\alpha^7/9\pi)^{1/4}yz\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$
$$g_{\mathrm{d}zx} = g(1, 0, 1, \alpha) = (2048\alpha^7/9\pi)^{1/4}zx\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$
$$g_{\mathrm{d}x^2} = g(2, 0, 0, \alpha) = (2048\alpha^7/\pi)^{1/4}x^2\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$
$$g_{\mathrm{d}y^2} = g(0, 2, 0, \alpha) = (2048\alpha^7/\pi)^{1/4}y^2\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$
$$g_{\mathrm{d}z^2} = g(0, 0, 2, \alpha) = (2048\alpha^7/\pi)^{1/4}z^2\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$$
$$g_{\mathrm{d}3z^2-r^2} = \frac{1}{2}(2g_{\mathrm{d}z^2} - g_{\mathrm{d}x^2} - g_{\mathrm{d}y^2})$$
$$g_{\mathrm{d}x^2-y^2} = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2}(g_{\mathrm{d}x^2} - g_{\mathrm{d}y^2})$$

a) g_{s} 関数は1s 相当，g_{p} 関数は 2p 相当，g_{d} 関数は3d 相当の動径部分をもつ．2s 相当，3p 相当，4d 相当の GTO は，一般に使われない．

b) d 関数は本来 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, $\mathrm{d}_{3z^2-r^2}$, $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ の 5 種類である．ただし，d_{xy}, d_{yx}, d_{zx}, d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2} の 6 種類用いても計算の精度が落ちることはないので，計算の都合上，これらの 6 種が用いられることもある．

についても一般に満たされなければならない．ところで，GTO の s 関数は，$r=0$ で微分が 0 になるから，この条件を満たし得ない．これは原子核の付近での電子密度やその勾配に敏感な物理量を計算するときに重大な欠点となる．

(ii) $r\to\infty$ の性質を STO について調べてみると，次式が成り立つことがわかる．

$$[(\partial\phi/\partial r)/\phi]_{r\to\infty} = -\zeta \tag{3.180}$$

これは有効核電荷が ζ の核の周囲を運動する電子が遠方で示すべき性質を表わしており，一般にも，同様の性質が SCF オービタルに要求される．これに対して GTO は，$\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$ の型の関数であるため，$\mathrm{e}^{-\zeta r}$ よりも，r の大きいところで急速に減衰するから，この漸近条件も満たし得ない．これは，波動関数の裾が重要となる現象，とくに，原子や分子どうしが接触して相互作用

する問題を扱うときに重大である．また，陰イオンのように，ゆるく束縛されて遠くに分布する電子が存在する場合にも欠点となりやすい．この欠点は，$e^{-\alpha r^2}$ の α の値が小さく，相対的に遠くまで広がる性質をもつ GTO を基底関数として追加することにより，かなりの程度，補われる．

ポテンシャル曲面

SCF-MO 法による基底電子配置のエネルギーを **SCF エネルギー**という．SCF エネルギーは，使用する基底関数系に依存する．変分法の立場からは SCF エネルギーが低いほど計算精度が高いとみなされる（表 3.4 参照）．特定の構造につき，究極的に最小の SCF エネルギーは，Hartree-Fock 極限に相当するため，**Hartree-Fock エネルギー**とよばれる．

SCF エネルギーは基底状態のエネルギーの近似の出発点となる（Brillouin の定理参照）．そのため，基底状態のポテンシャル曲面の性質を調べるときには，まず SCF エネルギーを用いる．もちろん，配置間相互作用法（CI 法）や摂動法の助けを借りて電子相関の効果を取り入れ，より改良された基底状態のエネルギーを用いる方が望ましいが，計算の手間は莫大になる．

ポテンシャル曲面の極小点を定めること（**構造最適化**）により，多原子系の安定構造が求められる．多数の構造変数を逐一変えて，いろいろな点の SCF エネルギーを比べながらより小さいものを探すよりも，各点でのエネルギーの勾配を調べて次々にエネルギーの低い点を求めて行く方が明らかに能率がよい．このように勾配を参照してポテンシャル曲面の極小を探す方法

表 3.4　NH_3 の SCF エネルギー

基底関数系	SCF エネルギー（原子単位）
STO-6 G（最小基底）	−55.9882
4-31 G（二重原子価基底）	−56.1025
6-311 G（三重原子価基底）	−56.1777
6-311 G*	−56.2012
6-311 G**	−56.2102
56 CGTO（56 組の縮約 GTO）	−56.2219

*　窒素原子に d 型 GTO を追加．
**　さらに，水素原子に p 型 GTO を追加．

を，**エネルギー勾配法**という．

式 (3.170) の SCF エネルギー u を構造変数 R（原子間距離，結合角，あるいは核の位置座標）について微分すると次式が得られる．

$$\partial u/\partial R = \sum_i (\partial U_i/\partial R) + \partial U_N/\partial R \tag{3.181}$$

ここで $(\partial U_i/\partial R)$ は i 番目の被占軌道の電子に由来するエネルギー勾配を表わし，$(\partial U_N/\partial R)$ は核間斥力によるエネルギー勾配を表わす．

$$(\partial U_i/\partial R) = \frac{\partial}{\partial R}\sum_r\sum_s C_{ri}{}^* C_{si}(F_{rs}+H_{rs}) \tag{3.182}$$

$$(\partial U_N/\partial R) = \frac{\partial}{\partial R}\sum_{A>B} Z_A Z_B e^2/(4\pi\epsilon_0 R_{AB}) \tag{3.183}$$

$(\partial U_i/\partial R)$ の計算は $\partial C/\partial R$ を含むためやっかいであるが，Fock 行列の要素である F_{rs} の性質などを用いると，次の形に書き表わされる．

$$(\partial U_i/\partial R) = \sum_r\sum_s C_{ri}{}^* C_{si}(2\partial H_{rs}/\partial R - 2\epsilon_i \partial S_{rs}/\partial R + G_{rs}) \tag{3.184}$$

ここで H_{rs} はコア積分，S_{rs} は重なり積分，ϵ_i は被占軌道の軌道エネルギーである．G_{rs} は二電子積分 $\langle rt|su\rangle$ の微分を含み，次式で与えられる．

$$G_{rs} = \sum_j\sum_t\sum_u C_{tj}{}^* C_{uj}\left\{2\frac{\partial}{\partial R}\langle rt|su\rangle - \frac{\partial}{\partial R}\langle rt|us\rangle\right\} \tag{3.185}$$

エネルギーの勾配を利用すると，(SCF 計算)＋（勾配計算）を 10～15 回程度行うことにより，平衡核配置 (0.002 Å の範囲内) に収束する．これに要する計算時間は，1 点の SCF 計算の 20～40 倍程度である．このようにして求められた分子の構造定数と実測との一致は，表 3.5 に示すようにかなりよい．したがって，このような計算によって，未知の化合物や実験が困難な分子[a] の構造を容易に予測することができる．

安定な平衡構造が定まれば，その近傍で微小振動する分子振動の振動数も計算される．まず平衡点から $\pm\delta$ の微小距離ずれた 2 点のエネルギー勾配をそれぞれ求め，その差から 2 次微分に相当する量として力の定数を定める．次にこれを用いて基準振動計算を行う（表 3.6 参照）．

---

a) 実験が困難となる理由としては，(i) 毒性が強い，(ii) 合成の手間が多大（高価で入手が困難），(iii) 寿命が短い（物理的または化学的に不安定），(iv) 実験条件に適さない（蒸気圧が低過ぎる，よい結晶ができない，など）など，種々の要因があげられる．

表 3.5　分子の構造定数（単位 R/Å, θ/°）

分子	構造定数	SCF-MO 法	SCF-MO-CI 法[a]	実験
H_2	R(H-H)	0.730	0.746	0.742
LiH	R(Li-H)	1.636	1.649	1.596
CH_4	R(C-H)	1.084	1.091	1.092
NH_3	R(N-H)	1.002	1.016	1.012
	θ(HNH)	107.2	106.3	106.7
H_2O	R(O-H)	0.947	0.966	0.958
	θ(HOH)	105.5	104.3	104.5
HF	R(H-F)	0.911	0.931	0.917

a)　二電子励起までの CI 計算.

安定構造の SCF エネルギーを異なる分子間で比較すると，反応熱や異性化のエネルギーが求められる（表 3.7，3.8 参照）．ただし，ポテンシャル曲面の谷底のエネルギー状態は，実際には実現されないため，零点エネルギーの補正を加えて実測値と比較する必要がある．また，実測される温度では，熱エネルギーの効果が含まれるため，実験値を絶対零度の場合へと外挿した値と比べなければならない．SCF-MO 計算の範囲でも，10 kcal/mol 以内で実験と一致する結果が容易に得られる．より満足の行く値を得るためには，一般に，電子相関の考慮が必要である．

原子への解離を含む解離反応の反応熱（解離エネルギー）を計算するときには以下の点に注意する必要がある．(i) SCF エネルギーの Hartree-Fock エネルギーからのずれが，分子と解離生成物とで極端に異なることがある．(ii) 閉殻分子の SCF 法でポテンシャル曲面を調べると，解離が始まる領域でもエネルギーが上がり続けてしまう（図 3.11 参照）．これは，解離生成物が，全体として一つの閉殻系ではなく，むしろ 2 個の開殻系になることから生じる．開殻系に拡張した SCF 法を用いると，この困難は解消する．表 3.9 に，解離エネルギーに補正を加えて得た二原子分子の結合エネルギーの値を示す．

軌道エネルギー

Koopmans の定理によると，イオン化エネルギー I および電子親和力 A

表 3.6 二原子分子の分子振動の波数/cm^{-1}

分子	MO 法[a]	実験[b]
H_2	4528	4160(4401)
LiH	1393	1360(1406)
HF	4038	3926(4139)
Li_2	368	346 (351)
LiF	998	898 (914)
CO	2113	2143(2170)
N_2	2173	2331(2360)
F_2	1008	891 (923)

a) 調和振動子近似による.
b) 分光実験から得られた値. カッコ内は, 調和振動子近似に相当する値を, Morse ポテンシャルを仮定して, 実験値をもとに算出した値.

表 3.7 反応熱（単位：kcal/mol）[a]

反応	SCF-MO 法	実験	
		補正値(0 K)[b]	実測値(298 K)
$Li_2+H_2 \rightarrow 2LiH$	22	20	17
$F_2+H_2 \rightarrow 2HF$	−134	−133	−130
$Cl_2+H_2 \rightarrow 2HCl$	−55	−46	−44
$O_2+2H_2 \rightarrow 2H_2O$	−105	−125	−116
$N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$	−33	−37	−22
$CH_2=CH_2+2H_2 \rightarrow 2CH_4$	−64	−57	−48
$CH_3CH_3+H_2 \rightarrow 2CH_4$	−21	−19	−16
$CH_3OH+H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$	−30	−30	−27
$CH_3F+H_2 \rightarrow CH_4+HF$	−27	−29	−27
$CH_3Cl+H_2 \rightarrow CH_4+HCl$	−24	−22	−20
$HOOH+H_2 \rightarrow 2H_2O$	−87	−86	−83
$HC\equiv CH+3H_2 \rightarrow 2CH_4$	−118	−105	−90
$CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$	−59	−63	−49

a) （反応熱）=（エンタルピー変化, ΔH）. 吸熱反応は $\Delta H>0$, 発熱反応は $\Delta H<0$.
b) ΔH の実測値は, ふつう圧力 1 atm, 温度 298 K（標準状態）の値が示されるが, ここでは, MO 法の計算結果と比較するために, 理想気体を仮定し, 実測値から零点振動の補正も加えて算出した 0 K の値を示した.

表 3.8　異性化エネルギー（単位：kcal/mol）[a]

反応	SCF-MO 法	実験 補正値(0 K)	実験 実測値(298 K)
$HCN \rightarrow HNC$	12.4	14.5	15.1
$CH_3CN \rightarrow CH_3NC$	20.8	20.9	20.5
$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CH_2CHO$	6.4	6.5	7.1
$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3OCH_3$	7.3	12.0	12.1
$CH_3CH_2NH_2 \rightarrow (CH_3)_2NH$	5.4	6.9	6.9
$CH_3COOH \rightarrow HCOOCH_3$	13.6	18.0	18.3

a)　異性化反応のエンタルピー変化．表 3.7 の脚注参照．

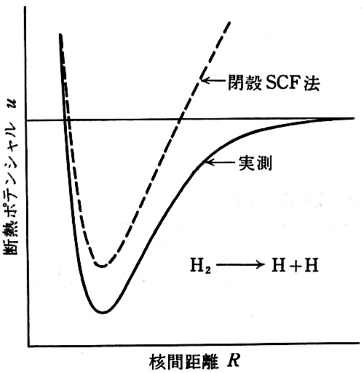


図 3.11　解離のポテンシャル曲線 ($H_2 \rightarrow H+H$)

表 3.9　二原子分子の結合エネルギー/eV

分子	MO 法[a]	実験[b]
H_2	4.60	4.73
LiH	2.12	2.52
BH	3.47	3.56
NH	3.17	3.43
OH	4.16	4.64
HF	5.55	6.11

a)　断熱ポテンシャルの谷の深さを，近似の水準を統一して求めたもの．それぞれの分子について，もっと実験との一致がよい結果も得られている．
b)　解離エネルギーに零点振動のエネルギーを加えた値．

は，それぞれ，電子の授受に関係する SCF-MO の軌道エネルギーと結びつけられる．

$$I_i = -\epsilon_i \tag{3.186}$$

$$A_k = -\epsilon_k \tag{3.187}$$

ここで ϵ_i は電子を失う被占軌道 ϕ_i の軌道エネルギーであり，ϵ_k は電子を受取る空軌道 ϕ_k の軌道エネルギーである．

また，Koopmans の定理を用いると，一価イオンの断熱ポテンシャル $u^{\pm}$ は，中性分子の断熱ポテンシャル u に軌道エネルギーを加減するだけで得られる．

$$u_i{}^+ = u - \epsilon_i, \quad u_k{}^- = u + \epsilon_k \tag{3.188}$$

ここで $u_i{}^+$ は被占軌道 ϕ_i から電子1個が除かれた陽イオンの断熱ポテンシャルを表わし，$u_k{}^-$ は空軌道 ϕ_k に電子1個を受入れた陰イオンの断熱ポテンシャルを表わす．この公式を用いると，イオンの構造や分子振動などは，中性分子の基底状態のポテンシャル曲面に加えて，軌道エネルギーの1次微分 $\partial\epsilon/\partial R$ や2次微分 $\partial^2\epsilon/\partial R^2$ を知ることにより，容易に求められる．また，中性分子の平衡構造においては，$\partial u/\partial R=0$ となるから，その点において，電子の授受があると，次式の-1倍の力が発生する．

$$\partial u_i{}^+/\partial R = -\partial\epsilon_i/\partial R, \quad \partial u_k{}^-/\partial R = \partial\epsilon_k/\partial R \tag{3.189}$$

このことは，逆に，中性分子において，被占軌道の電子が，$-\partial\epsilon_i/\partial R$ に等しい力を与えていることを意味する．すなわち，$\partial\epsilon_i/\partial R>0$ となるオービタルに電子が存在すれば，R を減小させる方向に力が働き，$\partial\epsilon_i/\partial R<0$ となるオービタルの電子は，R を増加させる力を与える．これに基づいて，各軌道の結合性は，表3.12のようにまとめられる．軌道エネルギーを構造変数に対してプロットした図は，**Walsh ダイアグラム** (1953年) とよばれ，分子の構造とオービタルの働きの関係を知るために，利用される（図3.12参照）．

電子密度

分子軌道法によって規格化された波動関数 Ψ が求められると，$|\Psi|^2$ によって電子の存在確率の分布がわかる．i 番目の電子を位置座標 $\boldsymbol{r}$ に見出す確率密度 $\rho_i(\boldsymbol{r})$ は，次式で与えられる[a]．

$$\rho_i(\boldsymbol{r}) = \int|\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \underline{\boldsymbol{r}_{i-1}, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_{i+1},} \cdots, \boldsymbol{r}_N)|^2 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots \underline{d\boldsymbol{r}_{i-1} d\boldsymbol{r}_{i+1}} \cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{3.190}$$

ここで下線は i 番目の変数の取扱いをはっきりさせるために付した．この式は，$\boldsymbol{r}_i \neq \boldsymbol{r}$ で $\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})=0$ であり，$\boldsymbol{r}_i=\boldsymbol{r}$ で連続な任意の関数 $F(\boldsymbol{r}_i)$ に対して，

$$\int F(\boldsymbol{r}_i)\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}_i = F(\boldsymbol{r}) \tag{3.191}$$

となる性質をもつ Dirac のデルタ関数 $\delta(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})$ を用いると，次のように

a) この式は，Ψ の規格化の式において，i 番目の電子以外のすべての電子座標について積分し，i 番目の電子座標については，積分せずに，$\boldsymbol{r}_i=\boldsymbol{r}$ と置いたものに等しい．

表 3.10　SCF-MO 法による原子軌道のエネルギー/eV

原子	$-\epsilon_{1s}$	$-\epsilon_{2s}$	$-\epsilon_{2p}$	$-\epsilon_{3s}$	$-\epsilon_{3p}$	$-\epsilon_{3d}$	$-\epsilon_{4s}$
1 H	13.606						
2 He	24.980						
3 Li	67.422	5.342					
4 Be	128.78	8.417					
5 B	209.40	13.462	8.433				
6 C	308.20	19.201	11.794				
7 N	425.29	25.723	15.445				
8 O	562.44	33.860	17.195				
9 F	717.93	42.790	19.865				
10 Ne	891.78	52.529	23.141				
11 Na	1101.5	76.111	41.310	4.955			
12 Mg	1334.2	105.52	62.100	6.395			
13 Al	1591.9	133.63	87.575	10.705	5.714		
14 Si	1872.5	167.53	115.81	14.692	8.082		
15 P	2176.1	204.39	146.97	18.950	10.656		
16 S	2503.6	245.02	181.84	23.935	11.902		
17 Cl	2854.0	288.66	219.67	29.200	13.783		
18 Ar	3227.6	335.30	260.46	34.760	16.082		
19 K	3633.6	394.30	313.45	47.588	25.971		4.011
20 Ca	4064.3	457.78	370.87	61.101	36.483		5.320
21 Sc	4514.4	519.23	426.35	69.863	42.848	9.350	5.717
22 Ti	4987.1	582.96	484.12	78.193	48.850	11.992	6.008
23 V	5483.2	649.68	544.83	86.620	54.949	13.870	6.275
24 Cr	5997.2	713.19	602.47	89.390	55.803	10.164	6.038
25 Mn	6545.2	792.13	675.20	103.86	67.471	17.383	6.743
26 Fe	7112.3	869.03	745.98	113.46	74.620	17.603	7.026
27 Co	7702.8	948.84	819.62	123.12	81.807	18.382	7.279
28 Ni	8316.4	1031.8	896.41	133.01	89.189	19.236	7.516
29 Cu	8946.9	1110.7	969.20	136.37	90.457	13.353	6.476
30 Zn	9613.9	1207.2	1059.2	153.41	104.47	21.296	7.959

表 3.11 分子の最小イオン化エネルギー/eV[a]

分子	SCF-MO 法[b]	実験
H_2	16.191	15.892
CO	14.966	13.878
CH_4	14.858	14.395
NH_3	11.647	10.885
H_2O	13.796	12.599
HF	17.688	15.810

a) 最小のイオン化エネルギーで，垂直イオン化遷移に対する値.
b) Koopmans の定理により，SCF 軌道エネルギーから求めた値.

表 3.12 核間距離 R に対する軌道エネルギー ϵ の変化と軌道の働き

$\partial\epsilon/\partial R$	軌道の性質	被占軌道の電子により核間に働く力	電子授受に伴う核間距離の変化	
			占有数増加	占有数減少
正	結合性	引力	縮む	伸びる
負	反結合性	斥力	伸びる	縮む
0	非結合性	0	変化なし	変化なし

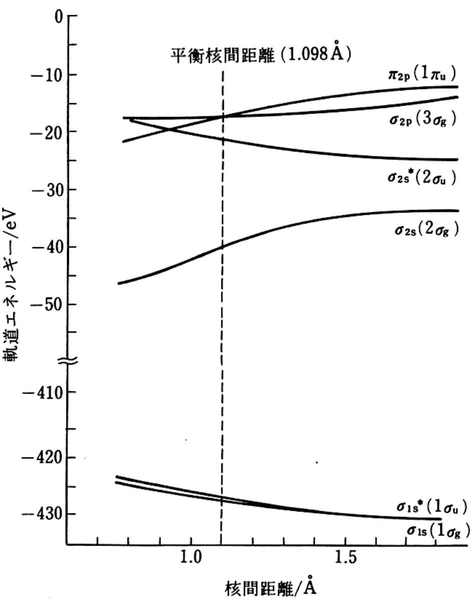


図3.12 N_2 分子の Walsh ダイアグラム

$\pi_{2p}(1\pi_u)$, $\sigma_{2p}(3\sigma_g)$ 等の記号は分子軌道の成立ちや対称性などに基づく分類記号.

書かれる．

$$\rho_i(\boldsymbol{r}) = \int \Psi^* \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}) \Psi d\boldsymbol{r}_1 \sim d\boldsymbol{r}_N \qquad (3.192)$$

ここで $d\boldsymbol{r}_1 \sim d\boldsymbol{r}_N$ は，$\boldsymbol{r}_i$ も含めて全電子座標に関する積分であることを意味する．i 番目の電子だけではなく，すべての電子を対象にして，位置座標 $\boldsymbol{r}$ に電子が出現する全確率密度を $\rho(\boldsymbol{r})$ とすると，これは次式で与えられる．

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i \rho_i(\boldsymbol{r}) = \int \Psi^* \hat{P}(\boldsymbol{r}) \Psi d\boldsymbol{r}_1 \sim d\boldsymbol{r}_N \qquad (3.193)$$

ここで $\hat{P}(\boldsymbol{r})$ は全電子密度の演算子であり，次式で定義される．

$$\hat{P}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}) \qquad (3.194)$$

$\rho(\boldsymbol{r})$ は全電子密度であり，これを全空間で積分すると全電子数 N になる．

$$\int \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = N \qquad (3.195)$$

$\rho(\boldsymbol{r})$ は 3 次元の位置座標の関数であるから，その概略を把握するためには図形的表示を利用するとよい．図 3.13〜15 は平面上での電子密度を等高線を用いて表わしたものである．図 3.16 は電子密度の等しい点の集合が形成する**等電子密度面**を，立体的に表示したものである．

全電子の波動関数が被占軌道の積（Hartree 積または Slater 行列式）の形に表わされているならば，全電子密度関数 $\rho(\boldsymbol{r})$ は各軌道の電子密度 $|\phi_i|^2$ の総和になり，各軌道の電子占有数を n_i とすると次のように表わされる．

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i n_i |\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \qquad (3.196)$$

ポピュレーション解析

全電子数 N が，分子中の構成原子にどのように分配されているかを知る目安があると便利である．式（3.196）が成り立つときには，全電子数 N は密度行列の要素 P_{rs} と重なり積分 S_{rs} を用いて，次のように表わされる．

$$N = \sum_r \sum_s P_{rs} S_{rs} \qquad (3.197)$$

ここで r および s は，分子を構成する原子の一つに中心を置く原子軌道を表わす．そこで，式 (3.197) の右辺の和を分割し，次のように A 原子上に分配される電子の量を N_A で表わし，**atomic population** とよぶ．

$$N_A = \sum_{r}^{\text{Aのみ}} \sum_{s}^{\text{すべて}} P_{rs} S_{rs} \qquad (3.198)$$

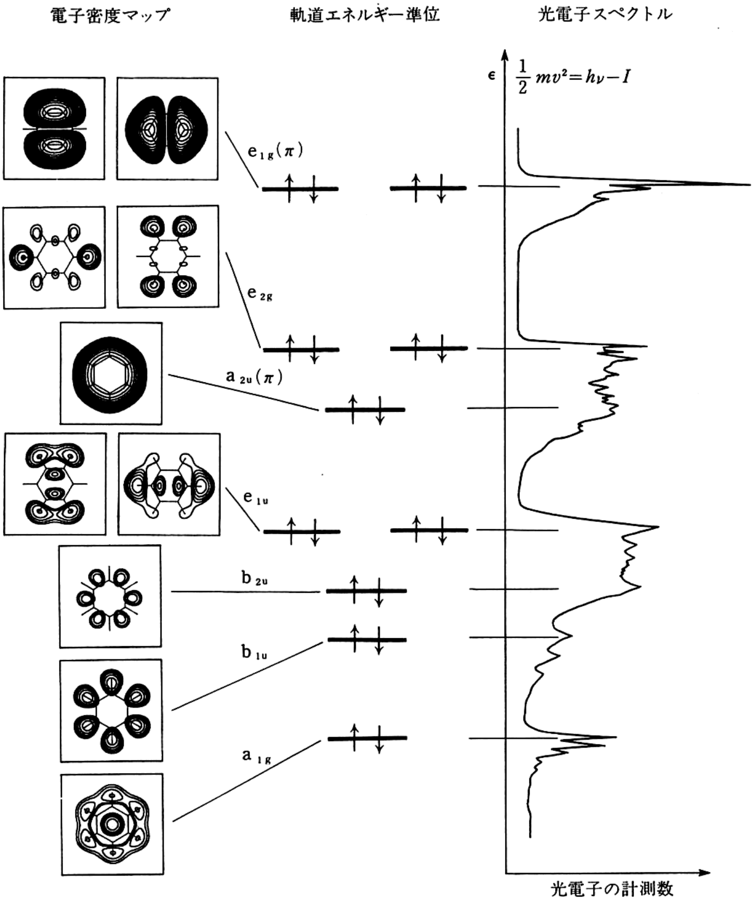


図 3.13 電子密度の等高線図と分子軌道のエネルギー準位（ベンゼン，C_6H_6）

電子密度は分子の平面から 1.7 Å 離れた平面上での値の等高線.

e_{1g}, a_{1g} 等は分子軌道の対称性を示す記号．e_{1g} と a_{2u} は π オービタル．各分子軌道は，光電子スペクトル（p. 283～287 参照）の実測と対応づけられる．

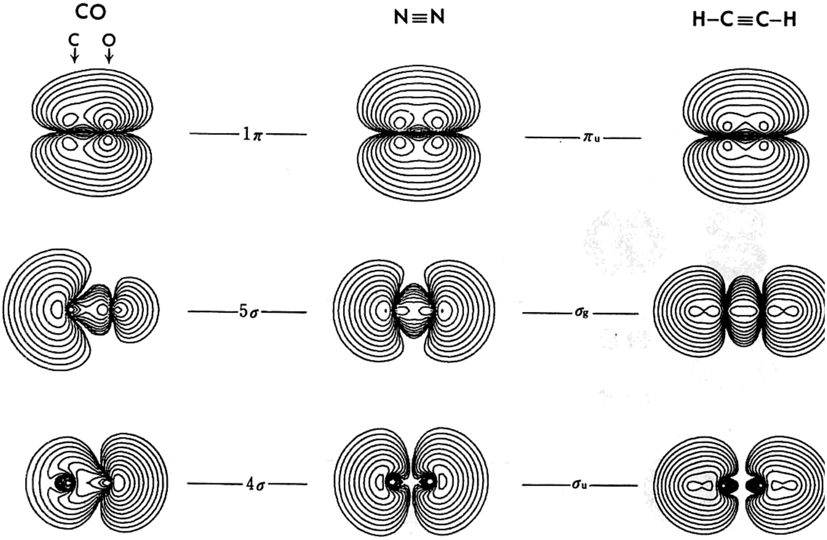


図 3.14　電子密度の等高線図（直線型分子，一酸化炭素 CO，窒素 N_2，アセチレン C_2H_2 の分子軌道）

電子数 14 個の等電子系列．1π, 5σ, 4σ は，分子軌道を π と σ に分類し，安定なものから順番をつけたもの．π_u, σ_g, σ_u は，反転中心があるか（g：gerade）ないか（u：ungerade）を考慮する分類記号．オービタルの形の類似性を**アイソローバル**（isolobal）という．HOMO は，CO(5σ)，N_2(5σ, σ_g)，C_2H_2(π_u)．CO は HOMO(5σ) の炭素原子側の電子分布の広がりによって，金属原子に配位し，$Fe(CO)_5$ などの金属カルボニル錯体をつくる．また，CO 分子は，5σ 軌道の電子分布が炭素原子側に大きく偏っているため，電気的に陰性がより強い酸素原子側に電子分布が偏るという単純な予想に反し，ごくわずかだが炭素原子側がマイナスになる小さい双極子モーメントを示す．

N_A をすべての原子について寄せ集めると，全電子数 N に等しくなる．

$$\sum_A N_A = N \tag{3.199}$$

式 (3.197) および式 (3.198) の右辺には，原子 A と B の間の結合部分の電子密度も含まれている．とくに結合部分については，**bond population** とよばれる次の量が導入される．

$$N_{AB} = \sum_r^{A\text{のみ}} \sum_s^{B\text{のみ}} P_{rs}S_{rs} + \sum_r^{B\text{のみ}} \sum_s^{A\text{のみ}} P_{rs}S_{rs} \tag{3.200}$$

Mulliken は N_{AB} の値が正で大きいほど，結合部分に電子が集中し，強い結合が生じると考えた．全電子数をこのように分割して，波動関数の特性，原子上への電子の分配，結合の強さなどを解析する方法を，Mulliken の**ポピュ**

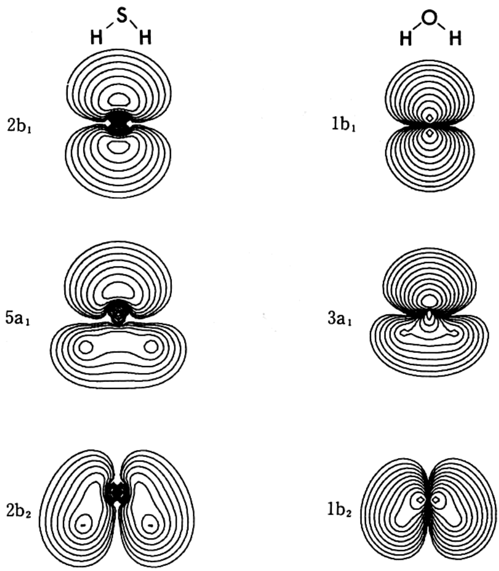


図 3.15 電子密度の等高線図（H_2X 型分子，H_2S と H_2O の分子軌道）

$2b_1$, $5a_1$ 等は分子軌道を分類する記号．H_2S の $2b_1$ 軌道と H_2O の $1b_1$ 軌道は，それぞれ分子面に垂直な方向の p 軌道（H_2S：3p，H_2O：2p）を主成分とするため，分子面に垂直で ∠HXH を 2 等分する平面上の電子密度が描かれている．他の軌道については，分子面上の電子密度を示す．a_1 軌道の電子は 2 個の H 原子を互いに引きつけ，S また O 原子を図の上方に引張るため，分子の形をより鋭角に（∠HXH を小さく）する働きをもつ．b_2 軌道の電子は 2 組の HX 原子対を互いに引きつけ，2 個の H 原子を互いにしりぞけて，分子の形をより直線型にする働きをもつ（p. 216〜218 参照）．

レーション解析（1955 年）という．この方法は，基底関数としての原子軌道の選び方により，任意性があるが，簡便な解析法であるため，電子計算機プログラムに組み込まれることが多い．

電気双極子モーメント

全電子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ は全電子の波動関数 Ψ による全電子密度演算子の期待値とみなされる．これと同様に，電子の位置座標を含む演算子の期待値は，電子分布を反映する．電子分布に関係する物理量の中で，とりわけ重要なものに電気双極子モーメントがある．その演算子 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ は，電荷をもつ粒子の位置座標 $\boldsymbol{R}_j$ および電気量 Q_j を用いて，次式のように表わされる．

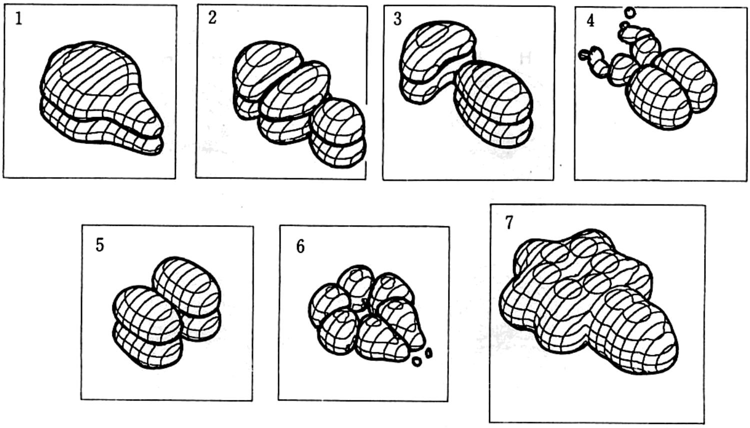


図 3.16　等電子密度面（フェニルアセチレン $C_6H_5C\equiv CH$ の分子軌道 1～6 と全電子密度 7）

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_j Q_j \boldsymbol{R}_j \tag{3.201}$$

ここで核（$\boldsymbol{R}_A$, $Q_A = Z_A e$）と電子（$\boldsymbol{r}_i$, $Q_i = -e$）を区別すると，

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -e\sum_i \boldsymbol{r}_i + e\sum_A Z_A \boldsymbol{R}_A. \tag{3.202}$$

全電子波動関数 Ψ に関する $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ の期待値 $\langle\hat{\boldsymbol{\mu}}\rangle = \bar{\boldsymbol{\mu}}$ は次のように書かれる．

$$\begin{aligned}\bar{\boldsymbol{\mu}} &= \langle\hat{\boldsymbol{\mu}}\rangle = \int \Psi^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \Psi d\boldsymbol{r}_1 \sim d\boldsymbol{r}_N \\ &= -e\int \Psi^* \sum_i \boldsymbol{r}_i \Psi d\boldsymbol{r}_1 \sim d\boldsymbol{r}_N + e\sum_A Z_A \boldsymbol{R}_A\end{aligned} \tag{3.203}$$

さらに，Ψ として行列式波動関数を用い，各分子軌道 ϕ_i は原子軌道 χ_r の線型結合で表わされるとすると，電子座標に関する積分は次のようになる．

$$\int \Psi^* \sum_i \boldsymbol{r}_i \Psi d\boldsymbol{r}_1 \sim d\boldsymbol{r}_N = \sum_r P_{rr} \langle r|\boldsymbol{r}|r\rangle + 2\sum_{r>s} P_{rs} \langle r|\boldsymbol{r}|s\rangle \tag{3.204}$$

ここで

$$\langle r|\boldsymbol{r}|s\rangle = \int \chi_r^* \boldsymbol{r} \chi_s d\boldsymbol{r} \tag{3.205}$$

したがって，双極子モーメント $\bar{\boldsymbol{\mu}}$ の計算は，密度行列 P_{rs} と式 (3.205) の積分に帰着する．$r=s$ の場合，$\langle r|\boldsymbol{r}|r\rangle$ は原子軌道 χ_r の電子分布の平均位置になるため，χ_r が帰属する原子の位置 $\boldsymbol{R}_r$ と一致する．また，$r \neq s$ の場合

は，$\boldsymbol{R}_r$ と $\boldsymbol{R}_s$ の平均および重なり積分 S_{rs} の積で近似されるものとしよう．

$$\langle r|\boldsymbol{r}|s\rangle = S_{rs}(\boldsymbol{R}_r+\boldsymbol{R}_s)/2 \tag{3.206}$$

これを用いると，$\bar{\boldsymbol{\mu}}$ は次式のように表わされる．

$$\bar{\boldsymbol{\mu}} = \sum_{\mathrm{A}} \bar{Q}_{\mathrm{A}} \boldsymbol{R}_{\mathrm{A}} \tag{3.207}$$

ここで $\bar{Q}_{\mathrm{A}}$ は原子 A 上の**形式電荷量**であり，次式で与えられる．

$$\bar{Q}_{\mathrm{A}} = e(Z_{\mathrm{A}}-N_{\mathrm{A}}) \tag{3.208}$$

すなわち，原子 A 上の電荷は，原子番号 Z_{A} と atomic population N_{A} の差によって定まる．式 (3.207) は，各原子上に $\bar{Q}_{\mathrm{A}}$ の電気量を配置したときの電気双極子モーメントの古典的定義と一致する．

表 3.13 分子の電気双極子モーメントの大きさ（単位：D[a]）

分子	SCF-MO 法[b]	実験
CO	0.33	0.11[c]
PH_3	0.77	0.58
H_2S	1.39	0.97
HCl	1.51	1.08
NH_3	1.95	1.47
HF	1.98	1.82
H_2O	2.22	1.85
CH_3F	2.06	1.85
HCHO	2.75	2.34
HCN	3.23	2.99
LiH	5.77	5.83
LiF	6.05	6.28
LiCl	7.43	7.12
NaF	8.00	8.16
NaCl	9.38	9.00

a) 電気双極子モーメントの単位としては，有極性分子の研究で著名な Debye の名にちなむ単位，$1\,\mathrm{D}=3.336\times10^{-30}\,\mathrm{Cm}$，がよく用いられる．

b) 基底電子配置に関する計算値．

c) CO の計算結果だけ，実測のモーメントの向きと，方向が逆である．

3章　問　題

[☆]

1.　試行関数 φ によるエネルギー期待値 $\varepsilon[\varphi]$ を真のエネルギー期待値の最小値 E_0 と比較すると？　① $\varepsilon[\varphi] \leqq E_0$, ② $\varepsilon[\varphi] \geqq E_0$, ③ $\varepsilon[\varphi] \neq E_0$

2.　Hartree-Fock 法による基底電子配置のエネルギー E^{HF} と有限項展開による Roothaan の方法のそれ E^{R} とを比較すると？　① $E^{\mathrm{HF}} \geqq E^{\mathrm{R}}$, ② $E^{\mathrm{HF}} > E^{\mathrm{R}}$, ③ $E^{\mathrm{HF}} \leqq E^{\mathrm{R}}$, ④ $E^{\mathrm{HF}} < E^{\mathrm{R}}$

3.　軌道エネルギー ϵ のオービタルから電子1個を取り去るに要するエネルギーは，Koopmans の定理によると？　① $-\epsilon$, ② $-\dfrac{1}{2}\epsilon$, ③ ϵ, ④ $\dfrac{1}{2}\epsilon$

4.　以下の量のうち，遷移確率に比例するもの？　①寿命，②振動子強度，③遷移モーメント，④スペクトル線の幅

5.　断熱近似が用いられる根拠は，核の質量を M，電子の質量を m とするとき？　① $M \fallingdotseq m$, ② $m/M \fallingdotseq 0$, ③ $M/m \fallingdotseq 0$, ④ $mM \fallingdotseq 0$

6.　分子について断熱近似によって求められた電子波動関数 ψ_e，振動波動関数 φ_v，回転波動関数 φ_r およびそれぞれに対応するエネルギー固有値 E_e, E_v, E_r を用いて，分子の波動関数 Ψ およびエネルギー固有値 E を表わすとどうなるか（ただし，振動と回転の相互作用を無視する）？　① $\Psi = \psi_e(\varphi_v + \varphi_r)$, ② $\Psi = \psi_e\varphi_v\varphi_r$, ③ $\Psi = \psi_e + \varphi_v + \varphi_r$, ④ $E = E_e(E_v + E_r)$, ⑤ $E = E_e E_v E_r$, ⑥ $E = E_e + E_v + E_r$

7.　非直線型 N 原子分子の分子振動の自由度 f？　① $f = 3N-6$, ② $f = 3N-5$, ③ $f = 3N-3$, ④ $f = 3N$, ⑤ $f = 3N+3$, ⑥ $f = 3N+5$, ⑦ $f = 3N+6$

8.　多原子分子の分子振動の振動数が，ν_1, ν_2, …, ν_f であるとき，振動の基底状態のエネルギー（零点エネルギー）E_v°？　① $E_v^\circ = 0$, ② $E_v^\circ = \dfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{f} h\nu_i$, ③ $E_v^\circ = \sum_{i=1}^{f} h\nu_i$, ④ $E_v^\circ = \dfrac{3}{2}\sum_{i=1}^{f} h\nu_i$

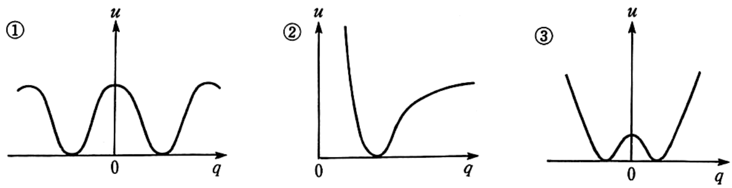
9.　次の各分子（i）～（vi）の分子振動の自由度はいくつか．（i）CO,（ii）H_2O,（iii）N_2O,（iv）C_2H_4,（v）C_2H_2,（vi）CH_3Cl

10.　次の（i）～（iii）の分子振動の断熱ポテンシャル曲線 $u(q)$ の形状として適当なものを，下の図①～③（縦軸 u は極小点からの相対値）の中から選べ．

（i）　N_2 分子の伸縮振動（q：原子間距離）．

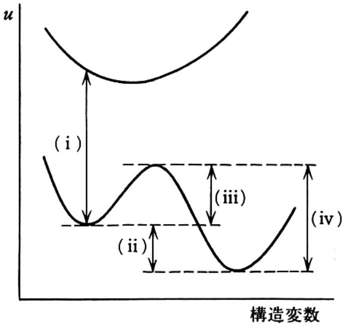
（ii）　NH_3 分子は N 原子を頂点とする正三角錐の構造をもつ．この三角錐の高さが変化する振動は，振幅が大きくなると，N 原子が底面の反対側に出入りする往復運動になるため，**反転振動**とよばれる（q：三角錐の高さ）．

（iii）　C_2H_6 分子は，C—C 結合軸の回りを2個のメチル基（$-CH_3$）が相互に回転する**内部回転**とよばれる特殊な分子振動をもつ（q：回転角）．



11. 同じ原子の組合せからなり，構造が異なる化学種？　①同位体，②同素体，③異性体，④同族体

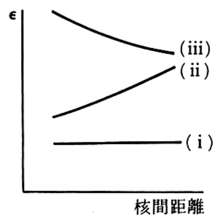
12. 図はある多原子分子の断熱ポテンシャル u を示したものである．図の（i）～(iv）に相当する量を，次の①～⑦の中から選べ（ただし，零点エネルギーは無視する）．　①解離エネルギー，②断熱遷移エネルギー，③垂直遷移エネルギー，④異性化エネルギー，⑤活性化エネルギー，⑥SCF エネルギー，⑦軌道エネルギー



13. 次の（i）～(vi）の各分子の分子軌道を組み立てるために必要な最小基底に含まれる基底関数の総数（例：HF，H は 1s，F は 1s，2s，$2p_x$，$2p_y$，$2p_z$，合計 6）はいくつか．（i）H_2，（ii）NH_3，(iii) CO，(iv) C_6H_6，（v）HCl，(vi) CS_2

14. 2 原子分子の結合性分子軌道から電子 1 個が失われたときに予想される平衡核間距離（平衡原子間距離）の変化？　①伸びる，②縮む，③変らない

15. 図は軌道エネルギー ϵ を核間距離に対してプロットしたものである．図の（i）～(iii）は次の①～③のどれに相当するか？　①結合性軌道，②反結合性軌道，③非結合性軌道



16. 次のうち，無極性分子は？　① H_2O，② HCHO，③ CO_2，④ NO_2，⑤ N_2O

17. 次の（i）～(xvi）と最も関係の深いものを下の①～㉒の中から選べ．

（i）遷移確率の公式，（ii）縮重準位の磁場の下での分裂，(iii) SCF エネルギーが基底状態のエネルギーのよい近似となることの根拠，(iv) 垂直遷移，（v）断熱近似，(vi) 水素様原子のオービタルと似ているが，動経部分を簡略化した原子軌道関数，(vii) 占有数が 0 でない軌道のうち，軌道エネルギーが最高のもの，(viii) 変分法に基づき、最良の一電子関数を定める方法，(ix) 軌道エネルギーとイオン化に要するエネルギーの関係，（x）電子分布および結合性の簡便な尺度を与える方法，(xi) 振動子強度と総電子数の関係，(xii) 核に働く力やエネルギー勾配を求めるときに役立つもの，(xiii) 軌道エネルギーと結合性の関係，(xiv)

電子相関を考慮する方法，(xv) 二原子分子の断熱ポテンシャル関数，(xvi) 基準振動の計算法

① Koopmans の定理，② Brillouin の定理，③ Hellmann-Feynman の定理，④ Franck-Condon 原理，⑤ Fermi の黄金律，⑥ Thomas-Reiche-Kuhn の規則，⑦ Born-Oppenhimer 近似，⑧ Morse 関数，⑨ Stark 効果，⑩ Zeeman 効果，⑪ LUMO，⑫ HOMO，⑬ STO，⑭ GTO，⑮ Mulliken のポピュレーション解析，⑯ CI 法，⑰ Wilson の GF 行列法，⑱ LCAO 法，⑲ Hartree-Fock 法，⑳ Roothaan の SCF 法，㉑ Walsh ダイアグラム，㉒ Berlin ダイアグラム

[☆☆]（以下の問については必要に応じ，付録 B・C を参照せよ）

18. 本文の式 (3.2) について，$\partial\varepsilon/\partial c_i{}^*=0$ として，式 (3.4) を導け．

19. 規格化され互いに直交する関数 ϕ_1, ϕ_2 の線型結合 $\varphi=c_1\phi_1+c_2\phi_2$ を用い，Ritz の変分法によって，エネルギーおよび波動関数の近似解を求めよ．ただし，$H_{11}=\int\phi_1{}^*\hat{H}\phi_1dq=-10$ eV，$H_{22}=\int\phi_2{}^*\hat{H}\phi_2dq=-7$ eV，$H_{12}=\int\phi_1{}^*\hat{H}\phi_2dq=-2$ eV とする．

20. 関数群 $\{\phi_1, \cdots, \phi_n\}$ について，重なり積分 $S_{ij}=\int\phi_i{}^*\phi_jdq$ を要素とする n 行 n 列の行列は，正の Hermite 行列（付録 B 参照）であることを示せ（ただし，ϕ_1 ～ϕ_n は互いに線型独立であるとする）．

21. 規格直交性を満たす 2 個のスピン軌道 ψ_1, ψ_2 より組み立てられた行列式波動関数 $\Psi=|\psi_1\quad\psi_2|$ を用い，$\hat{H}=\hat{h}(1)+\hat{h}(2)+\hat{g}(1,2)$ と表わされる系について，以下の問いに答えよ（$\hat{h}$ は一電子演算子，$\hat{g}$ は二電子演算子）．

（i） Ψ によるエネルギー期待値は，次のように書けることを示せ．

$$\varepsilon=\int\Psi^*\hat{H}\Psi dq=\sum_i(h)_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}$$

ここでスピン軌道に関する積分を次のように略記する．

$$(h)_i=\int\psi_i{}^*\hat{h}\psi_idq$$
$$(J)_{ij}=\int\psi_i{}^*(1)\psi_j{}^*(2)\hat{g}(1,2)\psi_i(1)\psi_j(2)dq_1dq_2$$
$$(K)_{ij}=\int\psi_i{}^*(1)\psi_j{}^*(2)\hat{g}(1,2)\psi_j(1)\psi_i(2)dq_1dq_2$$

（ii） ε が実数であることを示せ．

（iii） （i）の結果を，He 原子の $(1s)^2$ の電子配置に適用し，これに相当する波動関数 $\Psi=|\chi_{1s}\alpha\quad\chi_{1s}\beta|$ によるエネルギー期待値を求めよ．ただし，χ_{1s} は規格化された 1s オービタルであり，α，β はスピン関数である．

22. 行列式波動関数 Ψ に用いる一電子関数群 $\{\psi_i\}$ は，Ψ によるエネルギー期待値に変分原理を適用しても一義的には定まらない．これは，一つの解 $\{\psi_i\}$ に相当するベクトル $\boldsymbol{\psi}$ から，任意のユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ を用いて，$\boldsymbol{\psi}'=\boldsymbol{\psi}\boldsymbol{U}$ を作ると，$\boldsymbol{\psi}'=\{\psi_i'\}$ によって作り直した行列式波動関数 Ψ' を用いても，次の（i）（ii）の値が，もとの Ψ を用いた場合と等しくなることによる．

（i） $|\Psi|^2$

（ii）　$\int \Psi^* \hat{H} \Psi dq$

この（i）（ii）が $\boldsymbol{\phi}$ のユニタリ変換（$\boldsymbol{\phi}' = \boldsymbol{\phi} \boldsymbol{U}$）で不変に保たれることを示せ．

23.　前問21, 22および付録C問6を参照し，Hartree-Fock方程式の導出を試みよ．ただし，n 電子系一般についての取扱いはやっかいであるから，ここでは，二電子系についてできるだけ一般性のある取扱いをせよ．

24.　Hartree-Fockの軌道エネルギー ϵ_i に関連する以下の問（i）〜（iii）に答えよ．

（i）　次式を導け（記号の定義は問21を参照せよ）．

$$\epsilon_i = (h)_i + \sum_j \{(J)_{ij} - (K)_{ij}\}$$

（ii）　Hartree-Fockの基底電子配置のエネルギーは，被占軌道の軌道エネルギーの総和に等しくないことを示せ．

（iii）　Fock演算子の和 $\sum_{i=1}^{n} \hat{F}(i) = \hat{H}_0$ とおいて，$\hat{H}_0$ を n 電子系の $\hat{H}$ の近似とするとき，Hartree-Fockのスピン軌道による行列式波動関数 $\Phi = |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_n|$ は $\hat{H}_0 \Phi = E^\circ \Phi$ を満たし，$E^\circ = \sum_{i=1}^{n} \epsilon_i$ となることを示せ．

25.　n 個のオービタル $\phi_1 \sim \phi_n$ を用いて組み立てられる閉殻 $2n$ 電子系の行列式波動関数 $\Psi = |\phi_1(1)\alpha(1) \quad \phi_1(2)\beta(2) \quad \cdots \quad \phi_n(2n)\beta(2n)|$ について，以下の問（i）〜（iii）に答えよ．

（i）　Ψ による $\hat{H} = \sum_{i=1}^{2n} h(i) + \sum_{i,j}^{2n} \hat{g}(i,j)$ の期待値 E を求めよ．

（ii）　Hartree-Fockの方法を適用し，オービタル $\phi_1 \sim \phi_n$ を定める方程式を導け．

（iii）　$\phi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p$ を仮定し，（ii）より，C_{pi} を定める方程式を導け．

26.　閉殻 $2n$ 電子系の軌道関数 $\{\phi_i\}$ が既知であるとして，以下の問に答えよ．

（i）　ϵ_i を求める公式を導け．

（ii）　He原子について，$\phi_1 = \phi_{1s}$ として，$\epsilon_1 = \epsilon_{1s}$ を求めよ．

27.　スピン軌道群 $\{\psi_i\}$ を用いて組み立てられる二電子系の電子配置 $\Phi_1 = |\psi_i \psi_j|$, $\Phi_2 = |\psi_k \psi_l|$ および $\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(1,2)$ について，以下の問（i）（ii）に答えよ．

（i）　$H_{12} = \int \Phi_1^* \hat{H} \Phi_2 dq$ を求めよ．

（ii）　$\{\psi_i\}$ がHartree-Fock法のSCF解であり，ψ_i と ψ_k が等しく，他は互いに異なるならば，$H_{12} = 0$ となることを示せ．

28.　SCFスピン軌道群 $\{\psi_i\}$ を用いて組み立てられる電子配置 Φ によるエネルギー期待値 $E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi dq$ について，以下の問（i）〜（iii）に答えよ．

（i）　基底電子配置 $\Phi_g = |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_n|$ について，$E_g = \int \Phi_g^* \hat{H} \Phi_g dq$ を求めよ．

（ii）　Φ_g に対して軌道エネルギー ϵ_v のスピン軌道 $\psi_v (v > n)$ に電子1個を追加して得られる電子配置 $\Phi_v = |\psi_1 \cdots \psi_n \psi_v|$ のエネルギー $E_v = \int \Phi_v^* \hat{H} \Phi_v dq$ は次式

で表わされることを示せ．　　$E_v=E_g+\epsilon_v$

(iii)　Φ_g から軌道エネルギー ϵ_k のスピン軌道 $\psi_k(k\leqq n)$ の電子1個を除いて得られる電子配置 $\Phi_k=|\psi_1\cdots\psi_{k-1}\psi_{k+1}\cdots\psi_n|$ のエネルギー $E_k=\int\Phi_k{}^*\hat{H}\Phi_k dq$ は次式で表わされることを示せ．　　$E_k=E_g-\epsilon_k$

29.　$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$ の $\hat{H}'=\lambda\hat{V}$ を摂動とし，定常状態において，$H\Psi_n=E_n\Psi_n$，$\hat{H}_0\Psi_n{}^\circ=E_n{}^\circ\Psi_n{}^\circ$ とする．次の問（i）(ii) に答えよ．

（i）　$\Psi_n{}^\circ$ による $\hat{H}$ の期待値を求めよ．

（ii）　$\Psi_n=\sum_j c_{jn}\Psi_j{}^\circ$ と展開して係数 $\{c_{jn}\}$ を摂動法で求めるとき，$c_{jn}=c_{jn}{}^\circ+\lambda c_{jn}{}'+\cdots$ において，$c_{nn}{}'=0$ として取り扱って構わない（本文でもこの取扱いがなされている）．理由を述べよ．

30.　遷移確率と放射場のエネルギー密度 $\rho(\nu)$ に関連する次の問（i）～(iii) に答えよ．

（i）　電場 $\boldsymbol{E}=(\mathcal{E}_x,\ \mathcal{E}_y,\ \mathcal{E}_z)$ の強さの時間平均を知るために，次の積分を計算せよ．

$$\overline{|\mathcal{E}_x|^2}=\int_{-\infty}^{\infty}|\mathcal{E}_x\cos 2\pi\nu t|^2 dt$$

（ii）　x,y,z がすべて同等（等方的）であるものとして，電場の2乗の時間平均 $\overline{|\boldsymbol{E}|^2}$ を求めよ．

(iii)　$\rho(\nu)=\epsilon_0\overline{|\boldsymbol{E}|^2}$ となることを用いて，等方的放射場の下での遷移確率 w が遷移モーメント $\boldsymbol{m}_{ji}$ の遷移について，次式で表わされることを示せ．

$$w=(1/6\epsilon_0\hbar^2)|\boldsymbol{m}_{ji}|^2\rho(\nu)$$

31.　水素原子の電気双極子遷移の遷移モーメントの積分を実際に行って，以下の問（i）(ii) に答えよ．

（i）　1s—2s 遷移が禁制遷移であり，1s—2p 遷移が許容遷移であることを示せ．

（ii）　1s—2p 遷移の振動子強度を計算せよ．

32.　スピン軌道相互作用が無視できるならば，$\Delta S=0$ でない遷移（異重項遷移）は禁止されることを説明せよ．

33.　電子の調和振動子について，量子数0と1の状態間の遷移モーメント $\boldsymbol{m}_0$ の絶対値の2乗を求めよ．

34.　自発放射の遷移確率を表わす Einstein の A 係数が，次の公式（i）(ii) で表わされることを示せ．

（i）　$A_{j\to i}=(16\pi^3\nu^3/3\epsilon_0 c^3 h)|\boldsymbol{m}_{ji}|^2$

（ii）　$A_{j\to i}=(2\pi\nu^2 e^2/\epsilon_0 c^3 m)f_{ji}$

35.　状態 j からは 1000 Å の紫外線を放射して状態 i に遷移する以外には自発放射はなく，$f_{ji}=1$ $(f_{ij}=-1)$ であるとして，以下の各量の値を計算せよ．

（i）　$A_{j\to i}$

（ii）　状態 j の寿命 τ_j

(iii)　$j\to i$ 遷移のスペクトル線の半値幅 $(\Gamma_j\hbar)=(\hbar/\tau_j)$

36. 二原子分子の断熱ポテンシャルの近似として，Morse関数

$$M(R) = D[e^{-2(R-R_0)/a} - 2e^{-(R-R_0)/a}]$$

を用い，以下の量（i）〜(iii）を計算せよ．

（i）平衡核間距離 R_e

（ii）結合エネルギー $D_e = M(\infty) - M(R_e)$

(iii）調和振動子近似の分子振動のエネルギー量子 $h\nu$（ただし，換算質量を μ とする）

37. N_2 分子の回転励起，振動励起，電子励起のそれぞれに必要な最小のエネルギーに相当する波数を，cm^{-1} 単位で計算し，大小関係を論ぜよ．ただし，必要に応じて，以下のデータを参照せよ．

（データ）基底状態の平衡核間距離　$R_e = 1.09769$ Å

原子量　$^{14}N = 14.00307$ u

最低電子励起状態からの発光遷移（Vergard と Kaplan が見つけた，$\Delta S = 1$ の弱い遷移）の波長　$\lambda = 2009.8$ Å

分子振動（調和振動子）の力の定数　$k = 2295.8\ J\ m^{-1}$

38. 下の（i）〜(iv）の各分子の主慣性モーメント I_1, I_2, I_3 を（　）内のデータを参照して計算せよ．

（i）$^1H^{35}Cl$　（$r_{HCl} = 1.27460$ Å, $^1H = 1.007825$ u, $^{35}Cl = 34.9689$ u）

（ii）$^1H_2{}^{16}O$　（$r_{OH} = 0.958$ Å, $\angle HOH = 104.5°$, $^{16}O = 15.9949$ u）

(iii）$^{14}N^1H_3$　（$r_{NH} = 1.008$ Å, $\angle HNH = 107.3°$, $^{14}N = 14.00307$ u）

(iv）$^{12}C^1H_4$　（$r_{CH} = 1.091$ Å, $\angle HCH = 108.5°$, $^{12}C = 12$ u）

39. 前問を参照し，$^1H^{35}Cl$，$^{14}N^1H_3$，$^{12}C^1H_4$ の回転エネルギー準位を求めよ．

40. 2個の振動子が連結した系について，下の問（i）(ii）に答えよ．ただし，各振動子の平衡点からのずれを x_i，その時間微分を $\dot{x}_i$，換算質量を μ_i として，系のエネルギーは次の形に表わされるものとする．

$$E = \frac{1}{2}\mu_1\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}k_1x_1^2 + \frac{1}{2}\mu_2\dot{x}_2^2 + \frac{1}{2}k_2x_2^2 + \frac{1}{2}k_3x_1x_2$$

（i）$k_3 = 0$ として，基準振動数 ν_1, ν_2 および基準座標 Q_1, Q_2 を求めよ．

（ii）$k_3 \neq 0$ として，基準振動数 ν_1, ν_2 を求めよ．

41. GF行列法の基礎方程式，$\boldsymbol{GFL} = \boldsymbol{\Lambda L}$ を導け．

42. 二原子分子にGF行列法を適用せよ（できるだけ一般的に取り扱え）．

43. H_2，N_2，NH_3 のSCFエネルギーに関する下記のデータを用いて，次の反応の0Kにおける反応熱を，kcal/molの単位で求めよ．$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

分子	H_2	N_2	NH_3
SCFエネルギー/(原子単位：au)	−1.134	−108.997	−56.225

44. H_2O 分子のSCF-MOの軌道エネルギーと実測イオン化エネルギーを表に示す．両者の関係を，Koopmansの定理に基づいて検討せよ．

SCF-MO[a]	軌道エネルギー/au	イオン化状態[b]	垂直イオン化エネルギー/eV
$1b_1$	-0.5063	$X\,^2B_1$	12.62
$3a_1$	-0.5820	$A\,^2A_1$	14.74
$1b_2$	-0.7150	$B\,^2B_2$	18.51
$2a_1$	-1.3497	$C\,^2A_1$	32.12
$1a_1$	-20.5609	$D\,^2A_1$	539.93

a)　分子軌道は対称性により，a_1，b_1等の記号で分類され，同じ対称性のものにはエネルギーの低い順に $1a_1$，$2a_1$のように番号が付される．

b)　イオンの状態はエネルギーの低い順に，X，A，B 等の記号が付され，さらに，対称性とスピン多重度を用いて，$X\,^2B_1$ のように表わされる．

45.　*ab initio* MO 計算により，HF，H_2O，NH_3の各分子の双極子モーメントを計算し，表の値を得た．それぞれ，実測値と比較せよ．

分子	*ab initio* MO 法(単位：au)	実験(単位：D)
HF	0.764	1.82
H_2O	0.785	1.85
NH_3	0.653	1.47

[☆☆☆]

46.　水素原子の基底状態の波動関数の近似として，次の関数（i）および（ii）を，変分法を用いて最適化し，パラメータ α の値を決定せよ．

（i）　$\varphi_1 = A\exp(-\alpha r^2)$

（ii）　$\varphi_2 = A\exp(-\alpha r)$

47.　Gauss 関数 $\chi_i = A_i\exp(-\alpha_i r^2)$ を 2 個用いて，水素原子の基底状態の近似波動関数 $\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$ および近似エネルギー期待値 ε を求めよ．

48.　電子数 n の一般の多電子系について，Hartree-Fock 方程式を導け．

49.　閉殻 $2n$ 電子系のエネルギー期待値を，オービタルの展開式，$\phi_i = \sum_p C_{pi}\chi_p$ の展開係数 $\{C_{pi}\}$ の関数として求めよ．次に，Lagrange の未定係数法を用いて Roothaan の方程式（3.14）を導け．

50.　閉殻 $2n$ 電子系の基底電子配置のエネルギー ε に関する以下の公式（i）～(iii) を導け．

（i）　$\varepsilon = \sum_{p,q} P_{pq}H_{pq} + \frac{1}{2}\sum_{p,q}\sum_{r,s} P_{pq}P_{rs}\{\langle pr|qs\rangle - \frac{1}{2}\langle pr|sq\rangle\}$

（ii）　$\varepsilon = \frac{1}{2}\sum_{p,q} P_{pq}(H_{pq} + F_{pq})$

(iii)　$\varepsilon = 2\sum_{i=1}^{n}\epsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{p,q}\sum_{r,s} P_{pq}P_{rs}\{\langle pr|qs\rangle - \frac{1}{2}\langle pr|sq\rangle\}$

51.　He 原子の電子配置 $(1s)^2$，$(1s)^1(2s)^1$，$(2s)^2$ に関連する以下の問（i）～(iv) に答えよ．ただし，オービタル ϕ_{1s}, ϕ_{2s} としては，SCF オービタルを用いるものとする．

（i）　上記の各電子配置について，行列式配置関数 $\{\Phi_n\}$ を組み立てよ．

（ii）　$\int \Phi_n^* \Phi_m dq = \delta_{nm}$ を示せ．

（iii）　$H_{nm} = \int \Phi_n^* \hat{H} \Phi_m dq$ を計算せよ．

（iv）　上記の電子配置の範囲内で配置間相互作用法を適用し，He の基底状態および励起状態について，エネルギーと波動関数を求めよ（$(1s)^1(2s)^1$ の電子配置から，三重項励起状態と一重項励起状態が生じる．$(1s)^2$ と $(2s)^2$ の電子配置の相互作用により，基底状態のエネルギーが，$(1s)^2$ の電子配置だけで近似した場合よりも改良される）．

52.　Hartree-Fock 演算子の和を $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{n} \hat{F}(i)$ とし，$\hat{H} - \hat{H}_0 = \hat{H}'$ を摂動と考える方法を，**Møller-Plesset の摂動法**という．この方法を用いて，He の基底状態のエネルギーを，$(1s)^2$，$(1s)^1(2s)^1$，$(2s)^2$ の電子配置の範囲内で，摂動の 2 次の項まで求めよ．

53.　縮重がある場合の摂動法の取扱いについて，次の問（i）（ii）に答えよ．

（i）　無摂動の極限で，$\Psi_n \to \Psi_n^\circ$ とせずに $\Psi_n \to \sum_{j=1}^{f} c_{jn}^\circ \Psi_j^\circ$ とする理由を述べよ．

（ii）　$\sum_{j=1}^{f} |c_{jn}^\circ|^2 = 1$ としてよい理由を述べよ．

54.　1 次元調和振動子の波動関数 $\Psi_n(x)$ で記述される状態間の光学遷移（電気双極子遷移）について，以下の問（i）～（iii）に答えよ．

（i）　量子数の変化 $\Delta n = \pm 1$ の遷移のみが許容されることを示せ．

（ii）　遷移行列要素 $\langle n-1|x|n\rangle = \int \Psi_{n-1}^*(x)\, x \Psi_n(x)\, dx$ を求めよ．

（iii）　ある状態 Ψ_n から他の状態 $\Psi_{n'}$ への遷移の振動子強度 $f_{n'n}$ を，n' についてすべて集めた総和が 1 に等しくなること（$\sum_{n'} f_{n'n} = 1$）を示せ．

55.　Morse 関数を用いて二原子分子の振動回転エネルギー準位を求めよ．

56.　直線型三原子分子の分子振動について，以下の問（i）～（iii）に答えよ．

（i）　分子の直線軸方向の振動運動について ***GF*** 行列法を用い，***GF*** を求めよ．

（ii）　CO_2，CS_2，$HgCl_2$ など，両端が同等な直線型三原子分子について，伸縮振動の振動数を求める公式を導け．

（iii）　CS_2 分子の伸縮振動に関する力の定数として下の値を用い，伸縮振動の振動数を cm^{-1} の単位で求めよ．ただし，原子量は C=12，S=32 とする．

$f_{11} = f_{22} = 750.9\ \mathrm{J\,m^{-1}}$　（各 CS 結合の力の定数）

$f_{12} = f_{21} = 60.4\ \mathrm{J\,m^{-1}}$　（CS 結合間の相互作用定数）

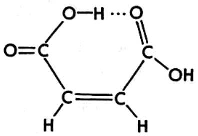
57.　マレイン酸 $(HCCOOH)_2$ などに見られる分子内水素結合（O_a—H···O_b）には次のような性質がある．

（i）　O_a···O_b 距離が短くなると，H···O_b 距離が短くなり，水素結合が強まる．

（ii）　OH 伸縮振動の振動数は，自由な水酸基の場合と比べて，分子内水素結合の形成により，一般に低波数側にシフトする．その低下量は，O_a···O_b 距離が短いほど大きい．

以上の性質を，各 OH 原子間（O_aH と HO_b）に Morse 関数を当てはめて説明せよ．ただし，3 原子（O_a，H，O_b）は一直線上にあると仮定し，自由な水酸基に関する以下のデータを参照せよ．

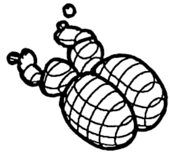
O—H 結合原子間距離　$r_0 = 0.96$ Å
O—H 伸縮振動数　$\tilde{\nu} = 3600\ \mathrm{cm^{-1}}$
O—H 結合エネルギー　$D = 462.8\ \mathrm{kJ/mol}$



マレイン酸

4

分子——分子軌道論



4.1　水素分子イオン

一電子結合

本章では分子軌道法に基づいて分子の構造と反応性について論じる．まず，その手はじめとして，水素分子イオン H_2^+ を取り上げ，結合ができる仕組みを調べてみよう．

H_2^+ は図 4.1 に示すように 2 個の核と 1 個の電子からなる．断熱近似により核の位置座標を $\boldsymbol{R}_A$, $\boldsymbol{R}_B$ に固定すると，電子座標 $\boldsymbol{r}$ に関する波動方程式

$$\hat{H}_e \psi = E\psi \tag{4.1}$$

に含まれる $\hat{H}_e$ は，図中の r_A, r_B および R を用いて次のように表わされる．

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \tag{4.2}$$

H_2^+ の電子の運動を記述する波動関数 ψ およびエネルギー E は，分子軌道法を用いて求められる．H_2^+ の分子軌道は，核 A と電子からなる水素原

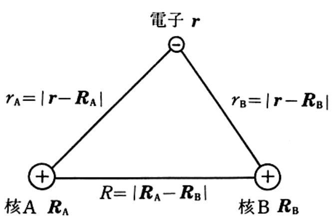


図 4.1　水素分子イオン H_2^+

子Aの1s軌道関数 χ_A と，核Bと電子からなる水素原子Bの1s軌道関数 χ_B の重ね合わせ，すなわち，次の χ_A と χ_B の線型結合で近似される[a]．

$$\chi_A = \pi^{-1/2} a_B{}^{-3/2} e^{-r_A/a_B}, \quad \chi_B = \pi^{-1/2} a_B{}^{-3/2} e^{-r_B/a_B} \tag{4.3}$$

$$\psi = C_A \chi_A + C_B \chi_B \tag{4.4}$$

前章で学んだ Ritz の変分法を用いると，C_A, C_B に関する次の方程式が得られる．

$$\left.\begin{aligned}(\alpha - E)C_A + (\beta - ES)C_B = 0\\ (\beta - ES)C_A + (\alpha - E)C_B = 0\end{aligned}\right\} \tag{4.5}$$

ここで，α, β および S は，以下の式の積分で与えられる．

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= \int \chi_A{}^* \hat{H} \chi_A d\boldsymbol{r} = \int \chi_B{}^* \hat{H} \chi_B d\boldsymbol{r}\\ \beta &= \int \chi_A{}^* \hat{H} \chi_B d\boldsymbol{r} = \int \chi_B{}^* \hat{H} \chi_A d\boldsymbol{r}\\ S &= \int \chi_A{}^* \chi_B d\boldsymbol{r} = \int \chi_B{}^* \chi_A d\boldsymbol{r}\end{aligned}\right\} \tag{4.6}$$

これらの積分は，核間距離 R とともに変化し，S は次の不等式に従う．

$$0 < S \leqq 1 \tag{4.7}$$

式 (4.5) が $C_A = C_B = 0$ 以外の解をもつためには，次式が満たされなければならない．

$$\begin{vmatrix}\alpha - E & \beta - ES\\ \beta - ES & \alpha - E\end{vmatrix} = 0 \tag{4.8}$$

これは E の2次方程式であり，次の2根 E_a, E_b をもつ．

$$E_a = (\alpha - \beta)/(1 - S), \quad E_b = (\alpha + \beta)/(1 + S) \tag{4.9}$$

実際にこれらの量の大小関係を調べてみると，E_a の方が E_b よりも大きい．E_a, E_b は $H_2{}^+$ のエネルギー準位の近似解であり，E_a は励起状態に，E_b は基底状態に相当する．

各状態に対応する波動関数 ψ_a, ψ_b は E_a, E_b をそれぞれ式 (4.5) に代入して得られる C_A, C_B の関係式を用いて定められる．まず，E_a を式 (4.5) に代入し，整理すると次式が得られる．

$$(C_A + C_B)(\beta - \alpha S)/(1 - S) = 0$$

これより，$C_A = -C_B$ となるから，$\psi_a = C_A(\chi_A - \chi_B)$ となる．ここで，ψ_a に規格化条件を適用すると，以下のように C_A の値が決まり，ψ_a が求められる．

---

a)　分子軌道計算に使用する原子軌道関数では，a_0 の代りに Bohr 半径 a_B が用いられる．

$$\int|\psi_a|^2 d\boldsymbol{r} = C_A{}^2\{\int\chi_A{}^2 d\boldsymbol{r} - 2\int\chi_A\chi_B d\boldsymbol{r} + \int\chi_B{}^2 d\boldsymbol{r}\} = 2C_A{}^2(1-S) = 1$$

$$C_A = 1/\sqrt{2(1-S)}$$

$$\psi_a = (\chi_A - \chi_B)/\sqrt{2(1-S)} \tag{4.10}$$

次に E_b を用いて同様の計算を行うと，$C_A=C_B$ となり，次式が得られる．

$$\psi_b = (\chi_A + \chi_B)/\sqrt{2(1+S)} \tag{4.11}$$

核間距離 R が変化すると，各積分 (S, β, α) の値が変化し，E_a, E_b, ψ_a, ψ_b も変化する．図 4.2 に示すように，ψ_a の状態では $E_a(R)$ に極小点がなく，$R\to\infty$ につれてエネルギーが下がるため，安定な $H_2{}^+$ はできずに解離する．ψ_b の状態では $E_b(R)$ は 1.32 Å 付近に極小をもち，結合エネルギー 1.77 eV の安定な $H_2{}^+$ の生成を示す．これに対し，平衡核間距離と結合エネルギーの実測値は，それぞれ，1.06 Å，2.78 eV である．

ψ_b が結合性軌道の性格をもち，ψ_a が反結合性軌道の性格をもつ本質的な相違は，式 (4.10) と (4.11) を比べてみると明らかになる．図 4.3 に示すように，結合性軌道 ψ_b では χ_A と χ_B が同位相で重ね合わされるため，核間の結合領域の電子密度が増加して強い結合力が生じる．反結合性軌道 ψ_a では逆に，χ_A と χ_B が逆位相で重ね合わされるため，核間で χ_A と χ_B とが打消し合い，核間の結合領域から電子が排除されて，むしろ解離に導く反結合力が生じる．$H_2{}^+$ の結合は，このように 1 個の電子が 2 個の核間の結合領域に共有されて生じるため，**一電子結合**とよばれる．

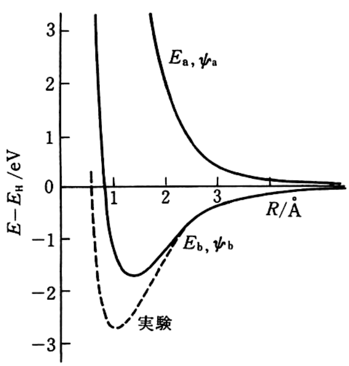


図 4.2　$H_2{}^+$のエネルギー

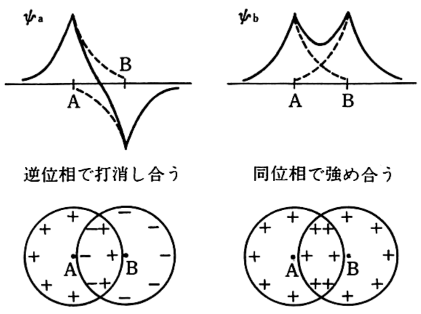


図 4.3　原子軌道の重ね合わせの効果

核どうしには式(4.2)の第4項によって，常に斥力が働くが，電子の運動の仕方によっては電子が仲立ちとなって核間に結び合う力が生まれ，一定の距離の結合が形成される．電子がもつ役割をより理解するために，定性的な描像を模式的に図4.4に示す．

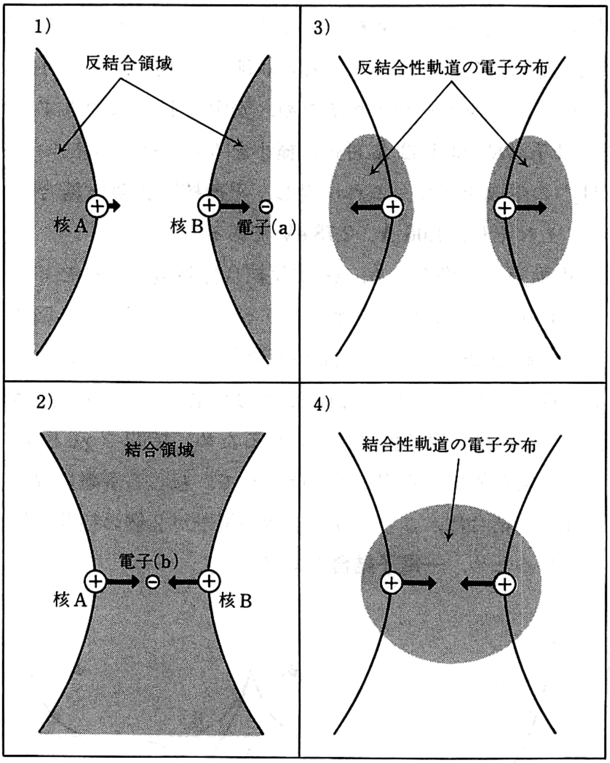


図4.4　電子によって核に及ぼされる結合力と反結合力

1)　反結合領域の電子 (a) は核A, Bともにその方向に引きつけるが，近い方の核Bをより強く引きつけるため，核どうしが互いに離れ去ろうとする力に拍車をかけ，反結合力をもたらす．

2)　結合領域の電子 (b) は核A, Bともにその方向に強く引き寄せるため，核どうしを結びつける結合力をもたらす．

3)　反結合性軌道の電子はそれぞれの核を外側へ強く引き離す力を与えるため，ほかに核を結びつける力がもたらされなければ，核どうしは互いに離れ去る．

4)　結合性軌道の電子はそれぞれの核を内側に強く引き寄せる力を与え，核間に結合性引力をもたらす．この引力と核の正電荷間の斥力とが釣合う核間距離では，核はそれぞれ力の釣合の平衡点に位置するため，安定な分子（イオン）が生じる．

数値計算

図 4.2 のエネルギー曲線を得るためには，式（4.9）に含まれる α, β および S の値を求めなければならない．これらの積分は以下の式で与えられ，核間距離 R の関数として表わされる．ここでは計算の便宜から，長さの単位として Bohr 半径 a_B を用い，エネルギーの単位として $e^2/4\pi\epsilon_0 a_B$ を用いる単位系（**原子単位**系，単位記号は一般に au で表わす）を採用する[a)]．

$$\alpha = E_H + e^{-2R}(1+R^{-1}) \tag{4.12}$$

$$\beta = (E_H + R^{-1})S - e^{-R}(1+R) \tag{4.13}$$

$$S = e^{-R}\left(1+R+\frac{1}{3}R^2\right) \tag{4.14}$$

ここで E_H は水素原子の 1s 軌道のエネルギーである[b)]．これらの式を用いると，H_2^+ のエネルギーの公式（4.9）は，次のようにまとめられる．

$$E = E_H + \left\{e^{-2R}(1+R^{-1}) \pm e^{-R}\left(R^{-1} - \frac{2}{3}R\right)\right\} \Big/ \left\{1 \pm e^{-R}\left(1+R+\frac{1}{3}R^2\right)\right\} \tag{4.15}$$

複号のうち＋は E_b に，－は E_a に相当し，これより，図 4.2 の曲線が得られる．H_2^+ の基底状態 ψ_b のエネルギー曲線の極小は，$R=2.5$ au（1.32 Å）付近にあり，$R=2.5$ au における各積分値は次のようになる．

$$S = e^{-2.5}\left(1+\frac{5}{2}+\frac{25}{12}\right) = 0.45831$$

$$\alpha = -\frac{1}{2} + e^{-5}\left(1+\frac{2}{5}\right) = -0.49057(\text{au}) = -13.3490(\text{eV})$$

$$\beta = \left(-\frac{1}{2}+\frac{2}{5}\right)S - e^{-2.5}\left(1+\frac{5}{2}\right) = -0.33313(\text{au})$$

$$= -9.0649(\text{eV})$$

また，$R=2.5$ au において $E_b - E_H$ を計算すると，-0.06483 au$=-1.764$ eV となる．

---

a)　エネルギーの原子単位は 27.21140 eV である．

b)　式（4.3）を用いたことにより，$E_H = -\frac{1}{2}$ au$=-13.6057$ eV となる．

4.2　Hückel MO 法（HMO 法）

Hückel 法

前章で学んだ分子軌道法を厳密に応用するためには，一般に莫大な計算を要する．今日では電子計算機の進歩によって，計算上の困難は日増しに緩和されつつあるが，一定の結論を引出すために必要な計算量を少なくすることができれば，それだけ計算の能率が向上し，計算の対象が広げられる．E. Hückel が 1930 年代に提唱した分子軌道法は，非常に簡略なもので精密さには欠けるが，厳密な計算と同様の結論を簡便に導く特徴をもつため，現在でも，多くの科学者に利用されている．ここでは，まず **Hückel 法**（HMO 法）の概略について述べる．

Hückel 法の $\hat{H}_\mathrm{e}$ は一電子の演算子 $\hat{h}$ の和の形に表わされる[a]．

$$\hat{H}_\mathrm{e} = \sum_{j=1}^{N} \hat{h}(j) \tag{4.16}$$

$$\hat{h}(j) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j{}^2 - \sum_\mathrm{A} Z_\mathrm{A} e^2/\{4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{R}_\mathrm{A}|\} + v(\boldsymbol{r}_j) \tag{4.17}$$

ここで $\boldsymbol{r}_j$ は j 番目の電子の電子座標を，$\boldsymbol{R}_\mathrm{A}$ は A 番目の核の座標を表わす．Z_A は核 A の正電荷に相当するが，Hückel 法では，しばしば，全電子のうち価電子または π 電子だけを取り扱うため，Z_A の値は核 A の原子番号から陽に取り扱わない電子の数を引いた値とする．$v(\boldsymbol{r}_j)$ は陽に取り扱う電子間の相互作用を一電子当りの平均ポテンシャルとして取り入れたものである．

$\hat{h}(j)$ の固有関数を $\phi(j)$，固有値を ϵ とすると次のように書ける．

$$\hat{h}(j)\phi(j) = \epsilon\phi(j) \tag{4.18}$$

これを満たす ϕ と ϵ が，それぞれ Hückel 法で求める分子軌道と軌道エネルギーである．式（4.18）は形式的に j 番目の電子に対するものであるが，どの電子に対しても同じ形の式になるため，式（4.18）を解けば，すべての電子について分子軌道と軌道エネルギーが求められる．軌道エネルギーは小さいものから順に並べて，$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \cdots$ とし，対応する分子軌道をそれぞれ，

a）式（4.16）（4.17）は，分子軌道を定めるときには良い近似であるが，全エネルギーの核間距離に対する変化を問題にするときには修正を要する（p. 173～174 参照）．

$\phi_1, \phi_2, \phi_3, \cdots$ とする．$\{\phi_i\}$ を用いて，Pauli の原理を満たすように多電子の電子配置関数 $\boldsymbol{\Phi}$ を組み立て，$\boldsymbol{\Phi}$ による $\hat{H}_e$ の期待値 ε を求めると，各分子軌道の電子占有数を n_i（0, 1 または 2）として，次式が得られる．

$$\varepsilon = \sum_i n_i \epsilon_i \tag{4.19}$$

すなわち，全電子エネルギー ε は，軌道エネルギー ϵ_i に，それぞれの分子軌道の電子占有数 n_i の重みをかけて加え合わせたものに等しい．

Hückel 法の分子軌道（Hückel MO, HMO）は原子軌道 χ_q の線型結合で表わされる（通常，χ_q としては規格化された原子軌道関数を用いる）．

$$\phi_i = \sum_q C_{qi}\chi_q \tag{4.20}$$

各 ϕ_i としては，次の規格化条件を満たすものを求める．

$$\int |\phi_i|^2 d\boldsymbol{r} = \sum_p \sum_q C_{pi}{}^* C_{qi} S_{pq} = 1 \tag{4.21}$$

ここで S_{pq} は原子軌道関数 χ_p と χ_q の重なり積分である．

$$S_{pq} = \int \chi_p{}^* \chi_q d\boldsymbol{r} \tag{4.22}$$

式 (4.19) の ε に変分法を適用し，$\{C_{qi}\}$ を変えて ε を極小にする条件を求めると，$\{C_{qi}\}$ に関する次の方程式が得られる．

$$\sum_q (H_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \tag{4.23}$$

ここで H_{pq} は次式で与えられ，$p=q$ の場合，$H_{pp}=\alpha_p$ と書き，**Coulomb 積分**という．$p \neq q$ の場合は $H_{pq}=\beta_{pq}$ と書き，**共鳴積分**という．

$$H_{pq} = \int \chi_p{}^* \hat{h} \chi_q d\boldsymbol{r} \tag{4.24}$$

軌道エネルギー $\{\epsilon_i\}$ は，次の永年方程式の解として得られる．

$$|H_{pq} - \epsilon_i S_{pq}| = 0 \tag{4.25}$$

各 ϵ_i に対応する分子軌道 ϕ_i の形を決める係数 $\{C_{qi}\}$ の値は，ϵ_i の値を式 (4.23) に代入して得られる式と規格化条件の式 (4.21) を用いて求められる．

$\{\phi_i\}$ は式 (4.18) を満たすはずであるから，$\{C_{qi}\}$ が定まれば，逆に次式より $\{\epsilon_i\}$ を求めることもできる．

$$\epsilon_i = \int \phi_i{}^* \hat{h} \phi_i d\boldsymbol{r} = \sum_q |C_{qi}|^2 \alpha_q + \sum_p \sum_q^{(p \neq q)} C_{pi}{}^* C_{qi} \beta_{pq} \tag{4.26}$$

ここでこの ϵ_i を式 (4.19) に代入し，密度行列 $P_{pq} = \sum_i n_i C_{pi}{}^* C_{qi}$ を用いると，Hückel 法の全電子エネルギー ε は，次のように表わされる．

$$\varepsilon = \sum_q P_{qq}\alpha_q + \sum_p^{(p\neq q)}\sum_q P_{pq}\beta_{pq} \tag{4.27}$$

Coulomb 積分 α と共鳴積分 β は，前節の H_2^+ のところで現われた積分 α, β にそれぞれ対応する量であり，分子の性質を支配する重要な役割を担う．後で詳しく述べるが，電気的に陰性の強い原子ほど $|\alpha_q|$ が大きいため，P_{qq} が大きくなり，その原子上の電子密度が高くなる．また，原子軌道 χ_p と χ_q から結合ができるときには，$|\beta_{pq}|$ が大きく，それに応じて P_{pq} も大きくなる．式（4.27）の第 2 項に負の大きな寄与が生じるほど，全体のエネルギーが下がり，強い結合が生じる．

単純 Hückel 法

Hückel はベンゼンなどの有機化合物を対象として計算を進めるために，さらに次に示す近似（**Hückel 近似**）を導入して，計算を大幅に簡略化した．

（i）　重なり積分の無視

$$S_{pq} = \delta_{pq} \quad (p=q \text{ のとき } 1,\ p\neq q \text{ のとき } 0) \tag{4.28}$$

この近似により，式（4.23）と式（4.25）は次のように解きやすい形となる．

$$\sum_q (H_{pq} - \epsilon\delta_{pq}) C_{qi} = 0 \tag{4.29}$$

$$|H_{pq} - \epsilon\delta_{pq}| = 0 \tag{4.30}$$

また，分子軌道の規格化条件の式（4.21）も次のように単純化される．

$$\sum_q^{\text{全 AO}} |C_{qi}|^2 = 1 \tag{4.31}$$

さらに原子軌道の規格化条件より，次式が得られる．

$$\sum_i^{\text{全 MO}} |C_{qi}|^2 = 1 \tag{4.32}$$

（ii）　非隣接原子間の共鳴積分の無視

$$(\text{非隣接原子間}) \quad \beta_{pq} = 0 \tag{4.33}$$

隣接する原子間については，β_{pq} を結合ができる原因として考慮するが，それ以外は無視して簡略化する．

（iii）　隣接原子間の共鳴積分は 2 原子の種類の組合せによって定める

$\beta(\mathrm{C, C}) = \beta_\mathrm{C}$，$\beta(\mathrm{C, N}) = \beta_\mathrm{N}$，$\beta(\mathrm{C, O}) = \beta_\mathrm{O}$ などと置き，パラメータとして扱う．不飽和炭化水素の π 電子近似では，$\beta(\mathrm{C, C})$ しか現われない

ため，その値をとくに定めないことが多い．π 電子近似では β は一般に負である．

（iv） Coulomb 積分は原子の種類によって定める

$\alpha(\mathrm{C})=\alpha_{\mathrm{C}}$, $\alpha(\mathrm{N})=\alpha_{\mathrm{N}}$, $\alpha(\mathrm{O})=\alpha_{\mathrm{O}}$ などと置く．α は負であり，$|\alpha|$ は原子のイオン化エネルギーにほぼ等しいと考えてよい．

以上のうち，（i）（ii）が単純 Hückel 法の基本であり，（iii）（iv）については必要に応じて修正が加えられる[17,21]．この方法は，π 電子系を対象として利用されることが多いが，α と β の評価法などに注意して，もっと広く応用することも可能である．

拡張 Hückel 法

単純 Hückel 法で簡略化され過ぎた点を補うことにより，非常に多くの体系に適合し得るように改良された方法として，**拡張 Hückel 法**がある．この方法は，Wolfsberg と Helmholtz によって提唱され，最初は金属錯体などに適用された．その後，Hoffmann は広く有機化合物にもこの方法を応用し，簡便に重要な結論を導く非常に有力な方法であることを示した．以下にこの方法の要点を記す．

（i） 重なり積分 $S_{pq}(p\neq q)$ を考慮する（STO を用いて計算されることが多い）．

（ii） 共鳴積分 $\beta_{pq}(p\neq q)$ を次の公式によって評価する．

$$\beta_{pq}=KS_{pq}(\alpha_p+\alpha_q)/2 \qquad (4.34)$$

ここで定数 K の値は，1.75(7/4) とする．

（iii） Coulomb 積分 α_q は原子軌道 χ_q の電子のイオン化エネルギー I_q を用いて次のように評価する．

$$\alpha_q=-I_q \qquad (4.35)$$

重なり積分

Hückel 法の計算結果を支配する本質は，α と β と S に含まれている．そこでその本質が α, β, S のそれぞれに，どのように潜んでいるか，調べてみよう．まず最初に，重なり積分を取り上げる．

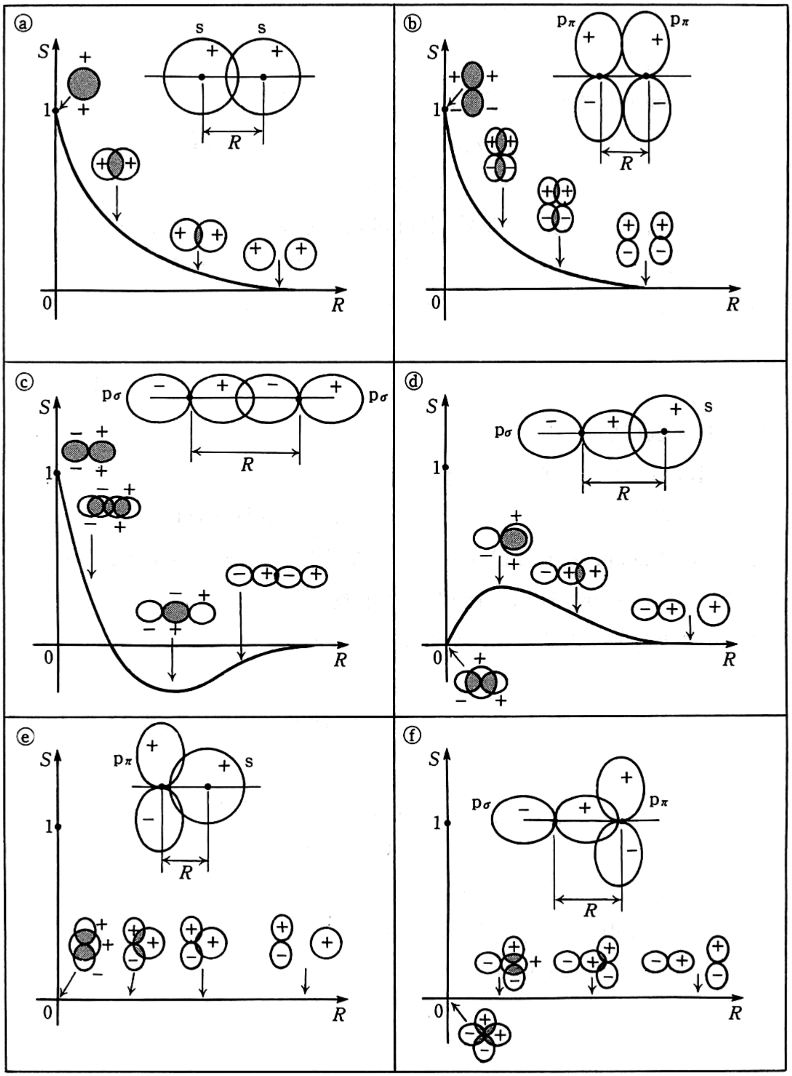


図 4.5　重なり積分 S の核間距離 R 依存性

式 (4.14) の例からわかるように，重なり積分は核間距離 R に依存し，また，原子軌道関数 (AO) の種類によって異なる．図 4.5 に s 軌道と p 軌道の

種々の組合せについて，重なり積分 S の値の R 依存性を示す．図の例では，s 軌道として 1s 軌道，p 軌道として 2p 軌道を用い，定性的に示してある．p 軌道については，核間を結ぶ方向と平行な方向をもつ p_σ と，垂直な方向をもつ p_π を区別して示した．$R=0$ での値は，同種の AO の組（ⓐ，ⓑ，ⓒ）については $S=1$ となり，異種の AO の組（ⓓ，ⓔ，ⓕ）については $S=0$ となる．これは AO の規格直交性による．$R\to\infty$ ではどの場合も $S\to0$ となるが，これは，AO の関数値が核から離れるにつれ，一般に，$e^{-\alpha R}$ $(\alpha>0)$ の型の指数部分によって急激に減衰する性質による．一般の距離 R での S の値は，定義式 $S_{pq}=\int\chi_p{}^*\chi_q d\boldsymbol{r}$ の被積分関数 $\chi_p{}^*\chi_q$ の値を $\boldsymbol{r}$ の変域である全空間について寄せ集めたものであるから，$\chi_p{}^*\chi_q$ に支配される．$\chi_p{}^*\chi_q$ を**軌道間の重なり**といい，$|\chi_p{}^*\chi_q|$ が大きいほど積分値への寄与が大きくなる．積分値の大小を定性的に知るために，各 AO が大きい値をもつ領域を図式化すると都合がよい．図 2.3 を参照すると，s 軌道は同心円状の広がりをもつから円で示し，p 軌道は 8 の字状の広がりをもつので 2 個の楕円で示す．ただし，符号も重要であるため±の符号を添える[a]．境界線は広がりの目安であり，

表 4.1　軌道間の重なりの型（z 軸上の 2 点に配置した χ_p と χ_q の重なりの型，空欄は対称性の合わない重なりを表わす）

χ_p ＼ χ_q		s	p			d				
			p_x	p_y	p_z	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
s		σ			σ					σ
p	p_x		π					π		
	p_y			π			π			
	p_z	σ			σ					σ
d	d_{xy}					δ				
	d_{yz}			π			π			
	d_{zx}		π					π		
	$d_{x^2-y^2}$								δ	
	d_{z^2}	σ			σ					σ

a）値が正の部分を実線で，負の部分を破線で示してもよい．また，正の値の部分は白ぬきの状態にしておき，負の値の部分は斜線をつけるか全部ぬりつぶす方法もある．

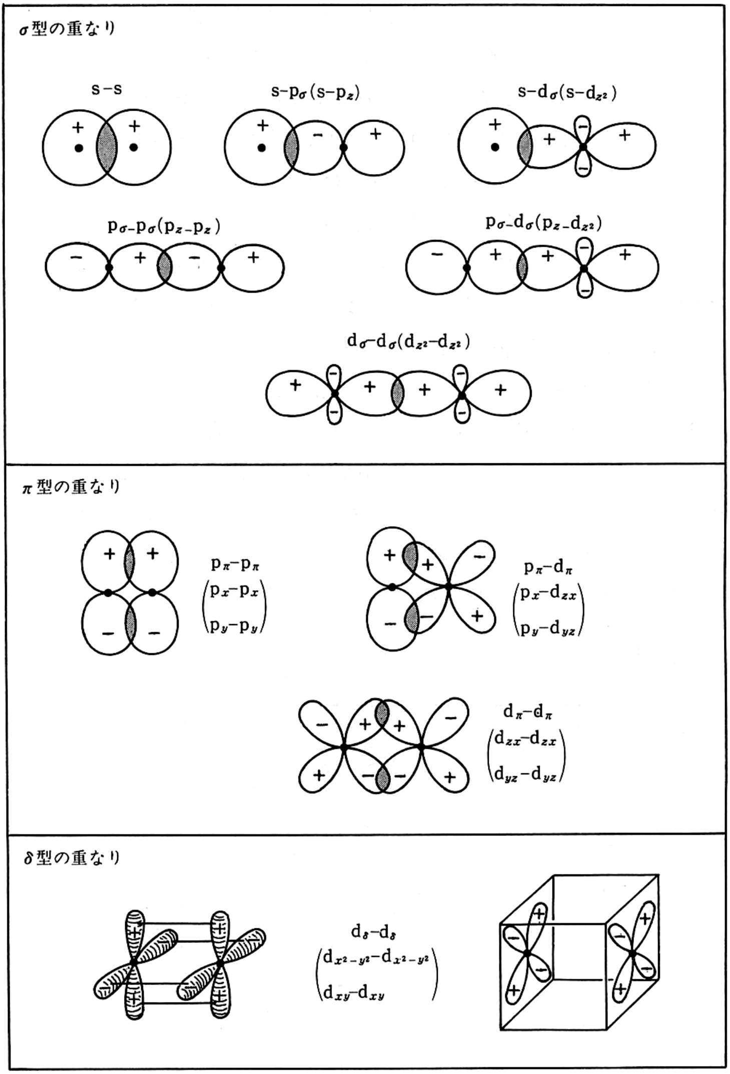


図 4.6　σ型，π型，δ型の重なり

その内側で絶対値が大きいことはもちろんだが，さらに外側にも減衰しながら広がっていることを忘れてはならない．この図を用いると，“重なり”の大

小による S の値の変化が定性的に理解される（図 4.5 参照）．なお，ⓔとⓕの場合，R によらず $S=0$ となる．これは χ_p と χ_q が対称的な関数（偶関数）と逆対称的な関数（奇関数）の組合せになっているため，$\chi_p{}^*\chi_q$ の符号に注意すると，χ_p と χ_q が同符号の場合は正の重なりに，異符号の場合は負の重なりになり，積分への正負の寄与が相殺することによる．このように対称性によって $S=0$ となる AO 間の重なりを，**対称性の合わない重なり**という．

図 4.5 のⓐⓒⓓでは重なりが核間を結ぶ軸（結合軸）上で大きくなるのに対し，ⓑでは軸上での重なりは 0 である．そこで，これらを次のように区別する．原子間の結合軸を含む節面（$\chi=0$ となる面）をもたない軌道間の重なり（ⓐ，ⓒ，ⓓ）を **σ 型の重なり**といい，これが原因となって生じる結合を **σ 結合**という．ⓑのように，節面を 1 組だけ共通にもつ軌道間の重なりを **π 型の重なり**といい，これによる結合を **π 結合**という．さらに，共通の節面が 2 組あるときは，**δ 型の重なり，δ 結合**という．d 軌道どうしの組合せからは，σ 型，π 型，δ 型の 3 通りが可能である．（表 4.1，図 4.6）．なお，一般に，$|S|$ の大小は $|\beta|$ の大小と関係し，$|\beta|$ の大小は結合の強さおよび結合エネルギーの大きさと関係する．

Coulomb 積分

電気的に陰性の強い原子 A と弱い原子 B が接すると，A の方に電子分布が偏りやすい．分子中のどの原子に電子が集まりやすいかを主として支配するのは Coulomb 積分 α_q である．α_q はまた，同じ原子においても軌道の種類によって電子の入りやすさに違いがあることを反映する．α_q は次式から明らかなように，原子軌道 χ_q に収容された電子のエネルギーに相当する．

$$\alpha_q = \int \chi_q{}^* \hat{h} \chi_q dr \qquad (4.36)$$

式（4.17）より $\hat{h}$ には χ_q が属す原子のほかに他の原子による寄与が含まれているため，χ_q の軌道エネルギーを $\alpha_q{}^\circ$ とすると，α_q は次式で表わされる．

$$\alpha_q = \alpha_q{}^\circ + \alpha_q{}'$$

$\alpha_q{}'$ は他の原子の作用による項であるため，遠くにある原子の寄与は無視できる．一般に平衡核間距離よりもずっと近くに他の原子（核）が来ない限り，$\alpha_q{}'$ は $\alpha_q{}^\circ$ と比べて無視できる[a]．したがって，α_q は原子軌道の種類によって

のみ決まり，χ_q が置かれた環境（隣接原子）の影響を受けないと考えてよい．このことは，式 (4.12) において $\alpha=E_{\mathrm{H}}$ と近似することに相当する．実際，H_2^+ の平衡核間距離においては，$\alpha/E_{\mathrm{H}}=0.981$ になる．Koopmans の定理より，軌道エネルギー $\alpha_q°$ はイオン化エネルギー I_q と関係づけられる ($\alpha_q°=-I_q$) から，結局，式 (4.35) と等価な次の関係式が得られる．

$$\alpha_q = -(\chi_q \text{の電子を取り出すに要するエネルギー}) = -I_q \qquad (4.37)$$

実際には I_q の評価が困難なこともあるが，α_q の値の見当をつけるには原子の精密計算による $\alpha_q°$ の表 3.10 が役立つ．α_q の値の傾向を以下に要約する．

（i）　α_q は一般に負である．

（ii）　同一原子の $|\alpha_q|$ の値は，最外殻の軌道が最小で，より内側の殻になるほど大きくなる．

（iii）　最外殻の電子に対する $|\alpha_p|$ の大小を，異なる原子間で比較すると，原子の最小イオン化エネルギーに関する傾向と一致し，一般に陰性の強い原子ほど大きく，同一周期では希ガス原子が最大に，また，同族の元素では周期表の上に位置するものほど大きくなる．

共鳴積分

共鳴積分は以下に示すように軌道間の重なりに支配され，原子間の相互作用による結合の形成に重要な役割を担う．共鳴積分 β_{pq} は次式で表わされる．

$$\beta_{pq} = \int \chi_p^* \hat{h} \chi_q d\boldsymbol{r} \qquad (p \neq q) \qquad (4.38)$$

これに対する近似公式 (4.34) を導くために，まず，H_2^+ の α と β の公式 (4.12) と (4.13) を比べてみよう．核間距離 R が大きくなると，$\alpha=E_{\mathrm{H}}$, $\beta=E_{\mathrm{H}}S$ となり，$\beta=\alpha S$ の関係が得られる．そこで，Coulomb 積分に対する近似を用いて次の 2 式に左から χ_q^*, χ_p^* をそれぞれかけて積分し，β の近似式を求める．

$$\hat{h}\chi_p = \alpha_p\chi_p \longrightarrow \int \chi_q^* \hat{h} \chi_p d\boldsymbol{r} = \alpha_p \int \chi_q^* \chi_p d\boldsymbol{r} \longrightarrow \beta_{qp} = \alpha_p S_{qp}$$

$$\hat{h}\chi_q = \alpha_q\chi_q \longrightarrow \int \chi_p^* \hat{h} \chi_q d\boldsymbol{r} = \alpha_q \int \chi_p^* \chi_q d\boldsymbol{r} \longrightarrow \beta_{pq} = \alpha_q S_{pq}$$

$S_{pq}=S_{qp}$, $\beta_{pq}=\beta_{qp}$ であることに注意して，上の平均値を求めると，

$$\beta_{pq} = S_{pq}(\alpha_p+\alpha_q)/2.$$

---

a)　イオン性の強い分子を扱うときは隣接原子の効果による α_q の変化を見積る必要が生じる[21]．

ここで，この関係は近似的なものであるから定数 $K(K>0)$ を導入すると，

$$\beta_{pq} = KS_{pq}(\alpha_p + \alpha_q)/2. \tag{4.39}$$

となり，公式 (4.34) が得られる．$\alpha<0$ であることを用いると，この公式から β と S は異符号であることが示される．また，$|\beta|$ は $|S|$ にほぼ比例することが示されたが，この関係は軌道間の相互作用の効果を論じるときの基礎となる．核間距離 R が増加するにつれ $|S|$ は急激に減衰するため，非隣接原子間の共鳴積分の絶対値は一般に非常に小さい．これは，単純 Hückel 法の取扱い（ii）の根拠を与える．また，重なり積分の最も重要な効果は隣接原子間の共鳴積分に現われる．単純 Hückel 法では，重なり積分を無視することになっているが，共鳴積分の評価だけは例外であり，直接または間接的に重なりの効果が考慮される．

全エネルギー

式 (4.19) の全電子エネルギー ε は断熱ポテンシャル $u(R)$ に相当するが，そのままでは近似の精度が悪い．これは本来，次のように書く必要がある．

$$u(R) = \sum_i n_i\epsilon_i + \sum_{A>B} Z_A Z_B e^2/(4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{R}_A - \boldsymbol{R}_B|) + D \tag{4.40}$$

第 1 項は式 (4.19) の ε に等しく，第 2 項は核の正電荷間の斥力相互作用のエネルギーである．最後の定数 D は，式 (4.17) で平均ポテンシャル $v(\boldsymbol{r}_j)$ を用いたことから生じる補正項である．平均ポテンシャルを用いると，電子間の相互作用が第 1 項に二重に繰込まれてしまうので，これを補正するため，D の値を電子間相互作用のエネルギーの -1 倍にとると具合がよい．各原子が電気的にほぼ中性で，離れて位置するならば，第 2 項と第 3 項は相殺して消えてしまう．これが，式 (4.16) および式 (4.19) で，これらに相当する項が省略された理由である．しかし，核間距離 R が小さくなるか，または，電荷分布が不均一で極性が現われる場合には，R に依存する補正項 $\Gamma(R)$ を次のように残す必要がある．

$$u(R) = \sum_i n_i\epsilon_i + \Gamma(R) \tag{4.41}$$

この補正項は，一般に，R が小さいときには正の大きい値をもち，R が大きくなると急速に 0 に近づく．二原子の系では，$\Gamma(R) = \gamma\exp(-bR)$ $(\gamma>0,$ $b>0)$ の近似が妥当である．式 (4.41) を用いると，Hückel MO 法によって

も，断熱ポテンシャルの概略が調べられる．

H_2 分子

一例として，H_2 分子に Hückel MO 法を適用してみよう．電子の数が 2 個になることを除けば，図 4.1 の H_2^+ の場合とよく似ている．そのため，H_2 分子の永年方程式は，形式上，H_2^+ の式 (4.8) と同じになり，分子軌道のエネルギー ϵ として，次の ϵ_a と ϵ_b $(\epsilon_a > \epsilon_b)$ が得られる．

$$\epsilon_a = (\alpha-\beta)/(1-S), \quad \epsilon_b = (\alpha+\beta)/(1+S) \tag{4.42}$$

また，分子軌道 $\phi = C_A\chi_A + C_B\chi_B$ の係数は，それぞれ，次のようになる．

$$C_A{}^a = -C_B{}^a = 1/\sqrt{2(1-S)}, \quad C_A{}^b = C_B{}^b = 1/\sqrt{2(1+S)} \tag{4.43}$$

添字 a は反結合性軌道 ϕ_a に，添字 b は結合性軌道 ϕ_b に，それぞれ対応する．式 (4.42) (4.43) において，$S=0$ とおけば，単純 Hückel 法による結果が得られる．β について公式 (4.34) を用いて $\epsilon_a - \epsilon_b$ を計算すると，次のようになる．

$$\epsilon_a - \epsilon_b = \frac{\alpha-\beta}{1-S} - \frac{\alpha+\beta}{1+S} = \frac{2(S\alpha-\beta)}{1-S^2} = \frac{2S\alpha(1-K)}{1-S^2} \tag{4.44}$$

式 (4.14) より $1>S>0$ であることと，$\alpha<0$, $K=1.75>1$ に注意すると，式 (4.44) の右辺は正になるから，$\epsilon_a > \epsilon_b$ であることがわかる．

H_2 の基底状態では結合性軌道 ϕ_b に 2 個の電子が収容される．基底状態に対する断熱ポテンシャルは式 (4.41) より，次のようになる．

$$u(R) = 2(\alpha+\beta)/(1+S) + \Gamma(R) \tag{4.45}$$

単純 Hückel 法では分母の S が省略され，$u = 2\alpha + 2\beta + \Gamma$ となる．ここで $R\to\infty$ で，$\beta\to 0, \Gamma\to 0$ に注意し，α は一定とみなせることを用いると，

$$\Delta u = u(R) - u(\infty) = 2\beta + \Gamma. \tag{4.46}$$

この Δu は式 (3.117) の Morse 関数 $M(R)$ に対応すべきものである．$\Gamma > 0, \beta < 0$ に注意して，それぞれ同符号の項と対応させると次式が得られる．

$$\beta = -D_e \exp\{-(R-R_e)/a\} \tag{4.47}$$

$$\Gamma = D_e \exp\{-2(R-R_e)/a\} \tag{4.48}$$

これらの 2 式より，結合エネルギー D_e について，次の関係式が導かれる．

$$D_e = \beta^2/\Gamma \tag{4.49}$$

以上の結果から，$\Delta u<0$ となって大きな結合エネルギーが生じるためには，共鳴積分 β の働きがとくに重要であることがわかる．

4.3 分子軌道の組立て原理

重なりの原理と軌道間相互作用

分子軌道（MO）は原子軌道（AO）の線型結合からなり，MO は AO の重ね合わせとして求められる．あるいは，いくつかの AO が**混合**して MO ができるといってもよい．ここで，「重ね合わせ」や「混合」は，線型結合と同義の用語であり，以下この節では「混合」を主として用いる．

MO が単独の AO だけでなく，複数の AO の混合によって構成される仕組みは，軌道間の重なりに支配される．そのため，原子間の結合の形成は軌道間の重なりに支配される．これを**重なりの原理**という．軌道間に重なりが生じると，軌道どうしが相互作用して互いに混じり合い，新しいいくつかの軌道が形成される．このような軌道間の相互作用を，**軌道間相互作用**という．軌道間相互作用の大きさは，$|\beta|$ または $|S|$ の大きさに従う．そのため，$\beta=0$（$S=0$）ならば軌道間相互作用は禁止され，$\beta\neq 0$（$S\neq 0$）ならば軌道間相互作用は許容される．軌道間相互作用と軌道間の重なりの関係について以下に要点を記す．

（i） 対称性の合わない軌道どうしは相互作用しない（$S(R)=0$ の場合）．

（ii） 軌道間相互作用は，軌道どうしの重なりが大きいほど大きい．

（iii） 軌道間相互作用は，遠く離れていると無視できるが，接近して重なりが増すほど大きくなる．

軌道の混合の位相と結合性

AO の混合様式と MO の性質との関係を調べるために，MO ϕ_i を構成する一対の AO，χ_p と χ_q，だけに注目する．

$$\phi_i = C_{pi}\chi_p + C_{qi}\chi_q + \cdots$$

ここで最初の 2 項において，χ_p と χ_q がそれぞれ C_{pi} と C_{qi} の重みつきで重

ね合わされ，いわば波動の混合が起きている．これらの2項が**同符号**であれば強め合い，**異符号**であれば弱め合うため，ϕ_i の値，すなわち波の振幅は成分となっている波動の混合の仕方によって変化する．一般には，成分 $C_{qi}\chi_q$ を複素数として扱うべきであり，そのときには，**同位相**か**逆位相**かによって，強まるか弱まるかが決まる．χ_p と χ_q の混合の効果は $|C_{pi}\chi_p C_{qi}\chi_q|$ の値が最大となる電子座標の領域，すなわち，χ_p と χ_q との重なりが最大となる電子座標の領域において顕著に現われる．これを**最大重なり領域**という．軌道の混合様式は，大別すると次の2種類に分かれる．

（i）　**同位相の混合（結合的混合）**　最大重なり領域で，$C_{pi}\chi_p$ と $C_{qi}\chi_q$ とが同位相（同符号）で強め合う．

（ii）　**逆位相の混合（反結合的混合）**　最大重なり領域で，$C_{pi}\chi_p$ と $C_{qi}\chi_q$ とが逆位相（逆符号）で弱め合う．

重なり積分 $S_{pq}=\int\chi_p{}^*\chi_q d\boldsymbol{r}$ の積分値は，最大重なり領域の近傍からの寄与にほとんど支配されるから，$C_{pi}{}^*C_{qi}S_{pq}$ および $C_{pi}{}^*C_{qi}\beta_{pq}$ の符号は表4.2のようになる．ここで β_{pq} と S_{pq} とは異符号の関係にあることを用いた．さらに，軌道エネルギー ϵ_i への寄与，ϕ_i に電子が収容されたときの全電子エネルギー ε への寄与，断熱ポテンシャル u への寄与，原子間に働く力 F への寄与について，それぞれの符号を表4.2に合わせて示した．同位相の混合は結合性引力を生じるため，**結合的混合**ともいう．逆位相の混合は原子間に反結合性の斥力をもたらすため，**反結合的混合**ともいう．

最大重なり領域での $C_{pi}{}^*\chi_p{}^*C_{qi}\chi_q$ の符号は，軌道の混合に伴う電子密度

表4.2　軌道の混合の位相関係と種々の量の符号

	同位相の混合	逆位相の混合
最大重なり領域での $C_{pi}{}^*\chi_p{}^*C_{qi}\chi_q$	正	負
$C_{pi}{}^*C_{qi}S_{pq}$	正	負
$C_{pi}{}^*C_{qi}\beta_{pq}$	負	正
軌道エネルギー ϵ_i への寄与[a]	負(結合的)	正(反結合的)
全電子エネルギー ε への寄与[a]	負(結合的)	正(反結合的)
断熱ポテンシャル u への寄与[a]	負(結合的)	正(反結合的)
原子間に働く力 $F=-\partial u/\partial R_{pq}$ への寄与[a]	負(引力)	正(斥力)

a)　ϕ_i に電子が収容されたときに，その成分 $C_{pi}\chi_p+C_{qi}\chi_q$ からもたらされる寄与．

の変化とも関係している．ϕ_i の電子密度に対する χ_p, χ_q からの寄与に注目すると

$$|\phi_i|^2 = |C_{pi}\chi_p|^2 + |C_{qi}\chi_q|^2 + (C_{pi}{}^*\chi_p{}^*C_{qi}\chi_q + C_{pi}\chi_p C_{qi}{}^*\chi_q{}^*) + \cdots.$$

ここで第3項は最大重なり領域で大きな絶対値をもつ実数であり，その符号は同位相の混合では正，逆位相の混合では負になる．すなわち，第1,2項が単純な混合の効果であり，第3項が波動としての干渉作用の効果であるため，位相の異同が顕著な差異を生じる．これより，次の規則が得られる．

（i） 各分子軌道の電子は，原子間に引力または斥力をもたらす原動力となる．どちらがもたらされるかは，各々の分子軌道を構成する原子軌道の混合様式に支配される．

（ii） 同位相の混合（結合的混合）では最大重なり領域の波動が強め合い，その領域の電子密度が増加して，原子間に結合性引力が生じる．

（iii） 逆位相の混合（反結合的混合）では最大重なり領域の波動が弱め合い，その領域の電子密度が減少して，原子間に反結合性斥力がもたらされる．

軌道間相互作用の原理

軌道の混合によって新しい軌道が生じ，結合力や反結合力がもたらされると，結合の形成や解離が起こり，原子の集合系が再構成される．これは，原子や分子どうしが相互作用して新しい体系が生まれることを意味している．そこで，その仕組みを解き明かすために，ここでは二つの軌道間の相互作用の一般原理についてふれる．

それぞれ，軌道エネルギーが α_A および α_B で，互いの共鳴積分が β である一対の原子軌道 χ_A と χ_B の混合によって，分子軌道 $\phi = C_A\chi_A + C_B\chi_B$ が生じるとする．分子軌道 ϕ の軌道エネルギー ϵ および係数 C_A, C_B を，単純 Hückel 法によって求める．まず ϵ を求めるために式 (4.30) の永年方程式を解く．この場合，$H_{AA} = \alpha_A, H_{BB} = \alpha_B, H_{AB} = H_{BA} = \beta$ であるから，

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha_B - \epsilon \end{vmatrix} = 0. \tag{4.50}$$

これを展開して得られる ϵ の2次方程式

$$\epsilon^2-(\alpha_A+\alpha_B)\epsilon+\alpha_A\alpha_B-\beta^2=0 \tag{4.51}$$

は次の 2 実根 ϵ_a, ϵ_b ($\epsilon_a \geqq \epsilon_b$) をもつ．

$$\epsilon_a=\frac{\alpha_A+\alpha_B+\sqrt{(\alpha_A-\alpha_B)^2+4\beta^2}}{2}, \quad \epsilon_b=\frac{\alpha_A+\alpha_B-\sqrt{(\alpha_A-\alpha_B)^2+4\beta^2}}{2} \tag{4.52}$$

ϵ_a および ϵ_b に対応する分子軌道 ϕ_a, ϕ_b を求めるためには，C_A, C_B をそれぞれについて定める必要がある．ϵ_a または ϵ_b を式 (4.29) に相当する次式に代入し，

$$\begin{aligned}(\alpha_A-\epsilon)C_A+\beta C_B&=0\\ \beta C_A+(\alpha_B-\epsilon)C_B&=0\end{aligned} \tag{4.53}$$

分子軌道の規格化条件から得られる次の関係式（式 (4.31) 参照）

$$|C_A|^2+|C_B|^2=1 \tag{4.54}$$

を考慮することにより，ϕ_a に対する係数 $\{C_A{}^a, C_B{}^a\}$ および ϕ_b に対する係数 $\{C_A{}^b, C_B{}^b\}$ がそれぞれ求められる．

詳細な検討に入る前に，まず，主要な結論をまとめておこう．

［軌道間相互作用の原理］

（i）　軌道間に相互作用がない ($\beta=0$) ならば，もとのままで変化しない．

（ii）　軌道間に相互作用がある ($\beta\neq0$) ならば，軌道の混合と軌道エネルギーの変化が起こる．もとの軌道 χ_A, χ_B の同位相の混合で生じる結合性軌道 ϕ_b の軌道エネルギー ϵ_b は，もとの軌道のうち，エネルギーの低い方よりもさらに低くなる．もとの軌道 χ_A, χ_B の逆位相の混合で生じる反結合性軌道 ϕ_a の軌道エネルギー ϵ_a は，もとの軌道のうち，エネルギーの高い方よりもさらに高くなる．軌道の混合の割合は，結合性軌道では，エネルギーの低い方が主成分となり，反結合性軌道ではエネルギーの高い方が主成分となる．軌道間にエネルギー差がない場合 ($\alpha_A=\alpha_B$) の混合は，位相は別にして，1 対 1 の割合になる．

（iii）　軌道間相互作用による軌道の混合の程度とエネルギー変化の大きさは，軌道間の重なりが大きくエネルギー差が小さいほど大きくなり，逆に，重なりが小さくエネルギー差が大きいほど小さくなる．

これらの結論が得られる理由を以下に述べる．まず $\beta=0$ の場合，式 (4.

51) は，$(\epsilon-\alpha_A)(\epsilon-\alpha_B)=0$ となり，2 根は，α_A, α_B となるため，軌道エネルギーは変化しない．$\phi_A=\chi_A, \phi_B=\chi_B$ とすると，$\hat{h}\phi_A=\alpha_A\chi_A, \hat{h}\phi_B=\alpha_B\chi_B$ となり，式 (4.18) が満たされるから，軌道の混合もないと考えてよい．よって上の結論 (i) が得られた．次に $\beta\neq0$ については，軌道エネルギーの変化と軌道の混合を，それぞれ別々に検討する．

便宜上，$\alpha_A\geqq\alpha_B$ として，軌道エネルギーの変化を調べる．式 (4.51) の左辺を $f(\epsilon)$ とおくと，$f(\alpha_A)=f(\alpha_B)=-\beta^2<0$ となる．$f(\epsilon)$ は下に凸な ϵ の 2 次関数であるから，2 根 $\epsilon_a, \epsilon_b(\epsilon_a>\epsilon_b)$ が存在し，次の不等式が成り立つ．

$$\epsilon_a>\alpha_A\geqq\alpha_B>\epsilon_b \tag{4.55}$$

根の公式 (4.52) を用いて軌道エネルギーの変化量を計算すると，安定化量 $(\alpha_B-\epsilon_b)$ と不安定化量 $(\epsilon_a-\alpha_A)$ は互いに等しいことがわかるので，これを Δ とおく．

$$\Delta=\alpha_B-\epsilon_b=\epsilon_a-\alpha_A=\frac{\alpha_B-\alpha_A+\sqrt{(\alpha_A-\alpha_B)^2+4\beta^2}}{2} \tag{4.56}$$

ここで $\alpha_A\geqq\alpha_B$ に注意して，次の量 t を導入し，Δ の値の範囲を調べる．

$$t=\frac{\alpha_A-\alpha_B}{2|\beta|} \quad (t\geqq0) \tag{4.57}$$

これを用い，$\sqrt{t^2+1}-t=g(t)$ とおくと，Δ は次式で表わされる．

$$\Delta=g(t)|\beta| \tag{4.58}$$

$g(t)$ は，$t\geqq0$ で単調減少し，$g(0)=1$，$\lim_{t\to\infty}g(t)=0$ であるから，$1\geqq g(t)>0$ となるため，次式が得られる[a]．

$$|\beta|\geqq\Delta>0 \tag{4.59}$$

以上より，軌道エネルギーの変化に関する規則をまとめると，次のようになる．

[軌道エネルギー変化則 (1)]

軌道間相互作用の結果生じる新しい軌道のエネルギー $(\epsilon_a>\epsilon_b)$ は，高い方 (ϵ_a) はもとの高い方 (α_A) よりも高く，低い方 (ϵ_b) はもとの低い方 (α_B) よりも低い．

---

a) 式 (4.51) の左辺を $f(\epsilon)$ とおくと，$f(\alpha_A+|\beta|)=(\alpha_A-\alpha_B)|\beta|\geqq0$ となるから，$\alpha_A+|\beta|\geqq\epsilon_a$ が得られ，これからも，$|\beta|\geqq\epsilon_a-\alpha_A=\Delta$ が導かれる．

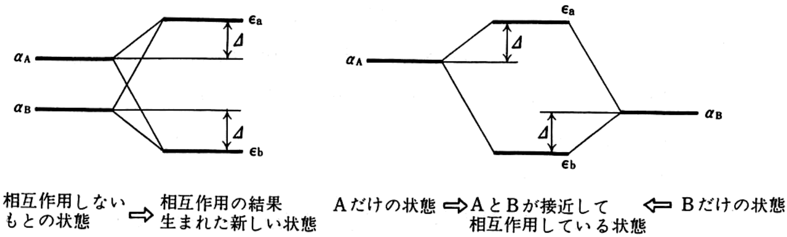


図 4.7　軌道間相互作用による軌道エネルギーの変化

［**軌道エネルギー変化則 (2)**］

軌道間相互作用による軌道エネルギー変化 Δ は，軌道間の重なり（$|\beta|$）が大きいほど大きくなる（**最大重なりの原理**）．また，軌道間のエネルギー差（$|\alpha_A-\alpha_B|$）が小さいほど大きくなる（**最小エネルギー差の原理**）．

次に軌道の混合様式について検討する．式 (4.53) より，$C_B/C_A=(\epsilon-\alpha_A)/\beta$ となる．これに，式 (4.52) の ϵ_a または ϵ_b を代入し，式 (4.57) の t を用いると，

$$\frac{C_B}{C_A}=-\frac{|\beta|}{\beta}(t\pm\sqrt{t^2+1}). \tag{4.60}$$

ここで複号の＋は結合性軌道の場合（$C_B{}^b/C_A{}^b$）に，－は反結合性軌道の場合（$C_B{}^a/C_A{}^a$）に対応する．

結合性軌道については，$t+\sqrt{t^2+1}\geqq 1$ より，以下の式が得られる．

$$|C_B{}^b|\geqq|C_A{}^b| \tag{4.61}$$

$$C_A{}^{b*}C_B{}^b\beta<0 \tag{4.62}$$

よって，結合性軌道は同位相の混合（表 4.2 参照）で生じ，よりエネルギーが低く安定な軌道 χ_B を主成分とすることが導かれた．

反結合性軌道については，$1\geqq\sqrt{t^2+1}-t>0$ より，次のようになる．

$$|C_A{}^a|\geqq|C_B{}^a| \tag{4.63}$$

$$C_A{}^{a*}C_B{}^a\beta>0 \tag{4.64}$$

したがって，反結合性軌道は逆位相の混合（表 4.2 参照）で生じ，よりエネルギーが高く不安定な軌道 χ_A を主成分とすることが導かれた．

以上の軌道混合則を，$\alpha_A>\alpha_B$ の場合についてまとめると次のようになる．

[**軌道混合則**（1 対 1 段違い混合則）]

軌道エネルギーの高低が異なる 1 対の軌道 χ_A, χ_B ($\alpha_A > \alpha_B$) が相互作用すると，混合の位相と比率の異なる 1 対の新しい軌道 ϕ_a, ϕ_b が生じる．そのうち，結合性軌道 ϕ_b は，低い方の軌道 χ_B を主成分とし，これに高い方の軌道 χ_A が同位相で少し混入してできる．一方，反結合性軌道 ϕ_a は，高い方の軌道 χ_A を主成分とし，これに低い方の軌道 χ_B が逆位相で少し混入してできる．混入の程度，すなわち，主成分となるもとの軌道からの変形の程度は，軌道エネルギー変化則 (2) と同様に，最大重なりの原理と最小エネルギー差の原理に従う．

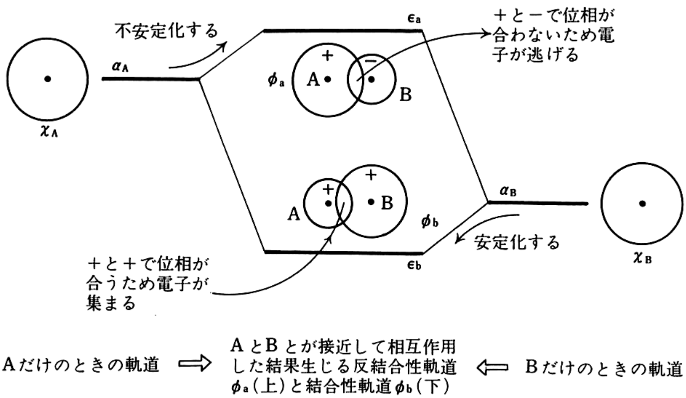


図 4.8 軌道間相互作用による軌道の混合

$\alpha_A = \alpha_B$ の場合には，混合の主成分と副成分の割合は一致する（1 対 1 平等混合則）．この場合の分子軌道と軌道エネルギーは以下のように簡単になる．

（1 対 1 平等混合の公式，$\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ の場合）

（i） $\beta > 0$ の場合

$$\epsilon_a = \alpha + \beta, \quad \phi_a = \frac{\chi_A + \chi_B}{\sqrt{2}}$$

$$\epsilon_b = \alpha - \beta, \quad \phi_b = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sqrt{2}}$$

（ii） $\beta < 0$ の場合

$$\epsilon_a = \alpha - \beta, \quad \phi_a = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sqrt{2}}$$

$$\epsilon_b = \alpha + \beta, \quad \phi_b = \frac{\chi_A + \chi_B}{\sqrt{2}}$$

一般の場合に C_A, C_B を求めるには，次のようにするとよい．ふつう，C_A

と C_B は実数であり，$C_A^2+C_B^2=1$ となる．そこで，$C_A=\cos\theta$, $C_B=\sin\theta$ とおくと，$C_B/C_A=(\epsilon-\alpha_A)/\beta=\tan\theta$ となるから，これに ϵ の値 (ϵ_a, ϵ_b) を代入して $\tan\theta$ の値を求めれば，次の公式より，C_A, C_B が定められる．

$$C_A = \cos\theta = (1+\tan^2\theta)^{-1/2}, \quad C_B = \sin\theta = (1-\cos^2\theta)^{1/2} \tag{4.65}$$

2 対 1 軌道間相互作用

1 対の軌道間の相互作用により，もとの軌道が混合し合って新しい軌道へと生まれ変る仕組みを学んだ．次にここでは，同じ原子または分子の複数の軌道が，他の化学種の接近に伴っていずれも相手の軌道と相互作用し，互いに混じり合って新しい軌道へと生まれ変っていく仕組みについてふれる．ここで学ぶことは，一般の分子の分子軌道の成り立ちを知る上で重要であるばかりでなく，さらに，置換基の導入によって分子軌道の性質がどのように修正されるかを知り，反応性に対する置換基の効果を論ずるときにも役立つ．

同じ原子または分子に属す一組の互いに直交する軌道 φ_A, φ_B と他の化学種に属す第 3 の軌道 φ_C とが相互作用することによって，新しい 3 組の軌道 ϕ_a, ϕ_m, ϕ_b (軌道エネルギーの高い順に，a, m, b とする) が生まれる仕組みについて検討する．新しい軌道 ϕ は一般に φ_A, φ_B, φ_C が混合してできるから，

$$\phi = C_A\varphi_A + C_B\varphi_B + C_C\varphi_C. \tag{4.66}$$

Coulomb 積分を $\alpha_q = \int \varphi_q{}^* \hat{h}\varphi_q dr$，共鳴積分を $\beta_{pq}=\int \varphi_p{}^* \hat{h}\varphi_q dr$ で定義し $(p, q=\mathrm{A, B, C})$，単純 Hückel 法を適用する．ただし，便宜上，$\alpha_A>\alpha_B$ として，φ_A を高い方，φ_B を低い方とよび，φ_C を相手とよぶことにする．φ_A と φ_B の直交性より，$\beta_{AB}=0$ である．相手との相互作用は許容されているから，$\beta_{AC}=\beta_{CA}=\beta_a$, $\beta_{BC}=\beta_{CB}=\beta_b$ とおき，$\beta_a\neq 0$, $\beta_b\neq 0$ とする．

上の約束に従い，新しく生じる軌道のエネルギーを $\epsilon_a>\epsilon_m>\epsilon_b$ とすると，

$$\epsilon_a>\alpha_A>\epsilon_m>\alpha_B>\epsilon_b \tag{4.67}$$

となる．この結果は相手の軌道のエネルギー α_C の大小に依存しない．証明は次に示すように容易に行われる．永年方程式より，

$$\begin{vmatrix} \alpha_A-\epsilon & 0 & \beta_a \\ 0 & \alpha_B-\epsilon & \beta_b \\ \beta_a & \beta_b & \alpha_C-\epsilon \end{vmatrix} = 0. \qquad (4.68)$$

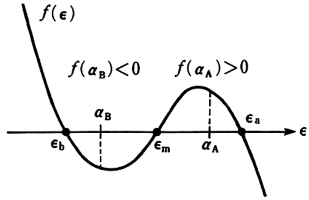


図 4.9

展開して左辺を $f(\epsilon)$ とおくと,

$$f(\epsilon) = (\alpha_A-\epsilon)(\alpha_B-\epsilon)(\alpha_C-\epsilon)-\beta_a^2(\alpha_B-\epsilon)-\beta_b^2(\alpha_A-\epsilon). \qquad (4.69)$$

これは $-\epsilon^3$ を含む ϵ の3次関数である. $f(\alpha_A)$ と $f(\alpha_B)$ の符号を調べると,

$$f(\alpha_A) = -\beta_a^2(\alpha_B-\alpha_A)>0, \quad f(\alpha_B) = -\beta_b^2(\alpha_A-\alpha_B)<0.$$

よって $f(\epsilon)=0$ は相異なる3実根をもつ. $\alpha_A>\alpha_B$ としたので, $\epsilon>\alpha_A$ に1根 (ϵ_a), $\alpha_A>\epsilon>\alpha_B$ に1根 (ϵ_m), $\alpha_B>\epsilon$ に1根 (ϵ_b) をもつことが示された. この結果をまとめておこう.

[2対1軌道エネルギー変化則]

軌道エネルギーが異なり互いに直交する一対の軌道 (高い方 φ_A, 低い方 φ_B) が, どちらも相手の軌道 φ_C と相互作用することによって, 低い方の φ_B よりもさらにエネルギーの低い軌道 (より安定な軌道) ϕ_b, 高い方の φ_A よりもさらにエネルギーの高い軌道 (より不安定な軌道) ϕ_a, および, φ_A と φ_B の中間のエネルギーをもつ軌道 ϕ_m の3種の新しい軌道ができる. この規則は相手の軌道 φ_C のエネルギーの高低によらない[a)].

次に, 混合の結果生じる新しい軌道の成分間の位相関係を, まとめて示す.

$$\begin{aligned} \phi_a &= |C_C\varphi_C|-|C_A\varphi_A|-|C_B\varphi_B| \\ \phi_m &= |C_C\varphi_C|+|C_A\varphi_A|-|C_B\varphi_B| \qquad (4.70) \\ \phi_b &= |C_C\varphi_C|+|C_A\varphi_A|+|C_B\varphi_B| \end{aligned}$$

ここで右辺の係数 C_C 等には, 新しい軌道の種類の添字 a, m, b を付すべきであるが, 省略した. この式は, 相手の軌道 φ_C による成分 $C_C\varphi_C$ を基準にして他の成分 $C_A\varphi_A$ あるいは $C_B\varphi_B$ との相対的位相関係を示している. たとえば,

a) $\alpha_C \geqq \alpha_A > \alpha_B$ の場合は, $f(\alpha_C)>0$ ゆえ, $\epsilon_a>\alpha_C$. $\alpha_A>\alpha_B\geqq\alpha_C$ の場合は, $f(\alpha_C)<0$ ゆえ, $\alpha_C>\epsilon_b$. よって, ϕ_b のエネルギー ϵ_b は3者のうち最低のものよりも低い. また, ϕ_a のエネルギー ϵ_a は3者のうち最高のものよりも高い.

ϕ_m では，$C_A\varphi_A$ は $C_C\varphi_C$ と同位相で互いに強め合い，$C_B\varphi_B$ と $C_C\varphi_C$ は逆位相で互いに打消し合う．この規則は次のようにまとめられる．

[2 対 1 軌道混合則]

最も安定な軌道 ϕ_b は，相手の軌道 φ_C と，高い方 (φ_A) も低い方 (φ_B) もともに同位相で混合してできる．最も不安定な軌道 ϕ_a は，相手の軌道 φ_C と，高い方 (φ_A) も低い方 (φ_B) もともに逆位相で混合してできる．中間的な安定度の軌道 ϕ_m は，相手の軌道 φ_C と，高い方 (φ_A) は同位相で混合し，低い方 (φ_B) は逆位相で混合してできる．

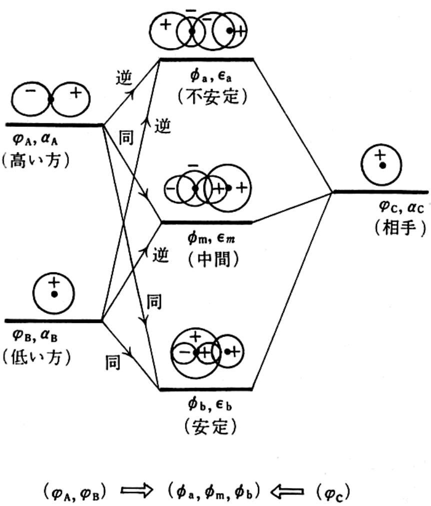


図 4.10　互いに直交する軌道 φ_A, φ_B と相手の軌道 φ_C との間の 2 対 1 軌道混合則

相手との位相関係は，エネルギーが低下するときは同位相，上昇するときは逆位相になる．

なお，以上の混合の位相は，φ_C と φ_A の共鳴積分 β_a あるいは φ_C と φ_B の共鳴積分 β_b の積分に主として寄与する電子座標，すなわち，それぞれの最大重なり領域での $(C_C\varphi_C C_A\varphi_A)$，$(C_C\varphi_C C_B\varphi_B)$ の符号で決まり，正ならば同位相，負ならば逆位相ということになる．

以上の位相関係の証明の概略を以下に示す．C_A, C_B, C_C を決める連立方程式より，次の連比が得られる．

$$C_A : C_B : C_C = \beta_a/(\epsilon-\alpha_A) : \beta_b/(\epsilon-\alpha_B) : 1 \tag{4.71}$$

共鳴積分と重なり積分が異符号であることから，最大重なり領域において，β_a と $\varphi_A\varphi_C$ は異符号，β_b と $\varphi_B\varphi_C$ も異符号になることに注意して，符号だけ

表 4.3 2対1軌道混合の位相関係（＋：同位相，－：逆位相）

	$C_C\varphi_C$ に対する $C_A\varphi_A$ の位相		$C_C\varphi_C$ に対する $C_B\varphi_B$ の位相	
	$\alpha_A-\epsilon$ の符号		$\alpha_B-\epsilon$ の符号	
ϕ_a, ϵ_a	$\alpha_A-\epsilon_a<0$	－	$\alpha_B-\epsilon_a<0$	－
ϕ_m, ϵ_m	$\alpha_A-\epsilon_m>0$	＋	$\alpha_B-\epsilon_m<0$	－
ϕ_b, ϵ_b	$\alpha_A-\epsilon_b>0$	＋	$\alpha_B-\epsilon_b>0$	＋

を取り出す関数 $[\![\ \ ]\!]$ を用いると（$x>0, y>0, z<0$ ならば，$[\![x]\!]=[\![y]\!]=[\![-z]\!]=[\![-xyz]\!]$），

$$[\![C_C]\!]=[\![C_A\beta_a/(\epsilon-\alpha_A)]\!]=[\![C_A\beta_a(\epsilon-\alpha_A)]\!]=[\![C_A\varphi_A\varphi_C(\alpha_A-\epsilon)]\!]$$

$$[\![C_C]\!]=[\![C_B\beta_b/(\epsilon-\alpha_B)]\!]=[\![C_B\beta_b(\epsilon-\alpha_B)]\!]=[\![C_B\varphi_B\varphi_C(\alpha_B-\epsilon)]\!]$$

φ_C を余分にかけて，$\varphi_C{}^2$ を省略すると，次式が得られる．

$$[\![C_C\varphi_C]\!]=[\![C_A\varphi_A(\alpha_A-\epsilon)]\!]=[\![C_B\varphi_B(\alpha_B-\epsilon)]\!] \qquad (4.72)$$

よって，$C_C\varphi_C$ に対する $C_A\varphi_A$ の位相は（$\alpha_A-\epsilon$）の符号で決まり，同様に $C_B\varphi_B$ の位相は（$\alpha_B-\epsilon$）の符号で決まることがわかる．3種の軌道についてこれらの符号を表 4.3 に示す．この表の結果より，式（4.70）が容易に導かれる．

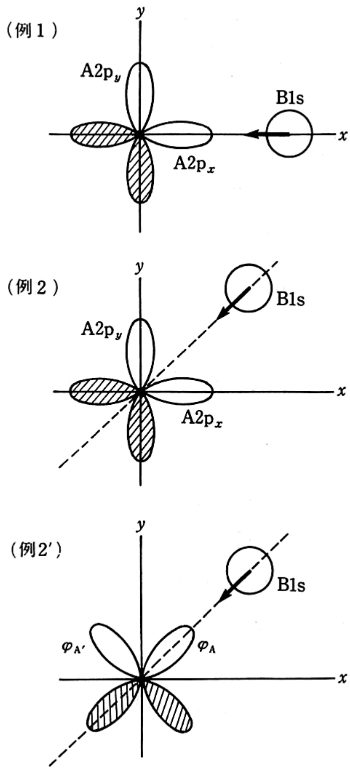
各軌道の混合の割合は，式（4.71）などから，$\alpha_A, \alpha_B, \alpha_C$ の間隔と比べて β_a, β_b が小さいならば，概略，次のようになる．

ϕ_a, ϕ_m, ϕ_b の係数，C_A, C_B, C_C は，それぞれの軌道エネルギーに最も近い α をもつ成分の係数が最大となる．

ただし，$\alpha_A, \alpha_B, \alpha_C$ のいくつかが接近し過ぎているか，β_a, β_b が大き過ぎるときには，最大の係数がどれになるかを特定するのは難しい．

軌道の混成

2種の化学種の軌道間の相互作用によって新しい軌道が編成される基本的な仕組みを学んだ．ここで改めて図 4.10 を見ると，ϕ_b は主として φ_B と φ_C の同位相の混合によって生じる結合性軌道であるが，さらに φ_A も同位相で加わることにより，結合性が高まり，さらに安定性が増していることがわかる．すなわち，φ_B と φ_A とが協力して都合よく混合することにより，相手の



斜線は位相が負の部分を表わす

図4.11

φ_Cとの相互作用を強め合っているとみることができる．そこで考え方を改め，各化学種において軌道の混合を先に済ませて相手との相互作用がしやすいように準備し，次に，両者の相互作用を考慮して新しい軌道を組み上げる方式を検討してみよう．

まず，原子Aの$2p_x$, $2p_y$軌道に対し，原子Bの1s軌道がx軸方向から接近する場合（図4.11，例1）について考える．$A2p_x$とB1sとの重なり積分は，すでに調べたように（図4.5）ある距離のところで最大を示す．これに対して$A2p_y$とB1sの重なり積分は，どの距離においても0に等しい．このような場合には，$A2p_y$軌道は最初から考慮する必要がなく，$A2p_x$とB1sの相互作用だけを考えればよい．さて次に，B1s軌道がx軸，y軸と45°の角度をなす方向から接近する場合（図4.11，例2）について考えてみよう．この場合にはもはや，$A2p_y$の寄与を無視するわけにはいかない．B1sからみて$A2p_x$と$A2p_y$は明らかに同等な関係にある．そこで両者を混合し，次の線型結合を作る．

$$\begin{aligned}\varphi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{A2p}_x+\mathbf{A2p}_y)\\ \varphi_A' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mathbf{A2p}_x+\mathbf{A2p}_y)\end{aligned} \tag{4.73}$$

ここで原子軌道関数をそれぞれ$\mathbf{A2p}_x$, $\mathbf{A2p}_y$と略記した．図4.11の（例2′）に示したように，φ_Aとφ_A'はそれぞれ（例1）の場合の$2p_x$, $2p_y$軌道と同

等なものになっている．本来，座標軸の取り方は任意であるから，（例 2′）は（例 1′）の座標軸だけを時計回りに 45° 回転させた場合と同じである．軌道間相互作用を考えるに当って，（例 1）と（例 2′）では，1 対 1 の軌道間相互作用だけで済んでしまうが，（例 2）の場合は 3 種の軌道の問題になるので扱いは複雑になる．さらに，B1s 軌道が $x-y$ 面からはずれて接近するときには，A2p$_z$ 軌道も考慮する必要が生じる．またこれに加えて，2p 軌道と 2s 軌道のエネルギー差は一般に小さいから，2p 軌道が問題になるときには同時に 2s 軌道も考慮しなければならないことが多い．そこで，価電子の軌道を適当に混合し，相手の軌道（複数でもよい）の接近に合理的に対処できるように（より強く結合ができ，より安定化するように）してみよう．こうすることを，一般に，**軌道の混成**といい，こうしてできる軌道を**混成軌道**という．

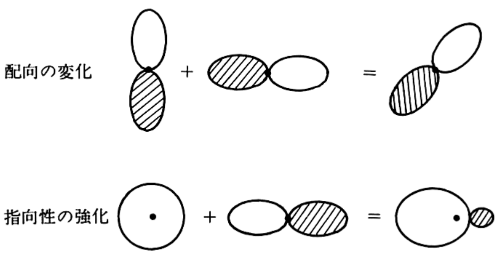


図 4.12 同一原子の軌道の混合と向きの変化

<u>sp 混成</u>　価電子の s 軌道と p 軌道（便宜上 p$_z$ 軌道とする）各 1 個を混合すると，0° と 180° の 2 方向から接近する相手のそれぞれと有効に重なりをもち，強く相互作用する 1 対の混成軌道 φ_a と φ_b が合成される．

$$\begin{aligned}\varphi_a &= a_s\mathbf{s}+a_z\mathbf{p}_z \\ \varphi_b &= b_s\mathbf{s}+b_z\mathbf{p}_z\end{aligned} \tag{4.74}$$

ここで原子軌道関数を $\mathbf{s}, \mathbf{p}_z$ と略記した．各係数は規格直交条件（$a_s^2+a_z^2=1, b_s^2+b_z^2=1, a_sb_s+a_zb_z=0$）を満たす範囲内で任意性がある．ふつうは，$\varphi_a$ と φ_b は方向が異なる以外は同等（たとえば $a_s=b_s$ とすればよい）となるようにする．こうして得られた次の混成軌道は，**sp 混成軌道**とよばれる（$a_s^2:a_z^2=b_s^2:b_z^2=1:1$，すなわち，s と p の割合が 1 対 1 になっている）．

$$(\text{sp 混成軌道})\begin{cases}\varphi_a = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{s}+\mathbf{p}_z) \\ \varphi_b = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{s}-\mathbf{p}_z)\end{cases} \quad (4.75)$$

s 軌道，p 軌道のエネルギーをそれぞれ，α_s, α_p とすると，sp 混成軌道 φ_a, φ_b のエネルギー ϵ_a, ϵ_b は次のように互いに等しく，s 軌道と p 軌道の 1 対 1 の重みつきの平均値になる．

$$\epsilon_a = \epsilon_b = \frac{1}{2}(\alpha_s + \alpha_p) \quad (4.76)$$

ここで混成軌道が軌道間相互作用で果す役割をみるために，相手の軌道（便宜上，s 軌道を想定する）が z 軸方向から接近するときの重なり積分を，φ_a, φ_b, $\mathbf{s}$, $\mathbf{p}_z$ のそれぞれについて，図 4.13 に示す．図から明らかなように，φ_a は相手が z 軸の正の方向から近づくときに，純粋な s 軌道や p_z 軌道よりも早く大きな重なりを与え，より強く相互作用する．φ_b はその逆に，z 軸の負の方向から相手が近づくときに，大きな重なりと強い相互作用をもたらす．したがって，sp 混成軌道を用いると，φ_a と φ_b がそれぞれ独立に相手と σ 型の重なりによる相互作用を行い，σ 結合が連なった直線型の化合物 B-A-B′, B-A-A′-B′ などができる．結合角が 180° の直線型の分子の多く（$BeCl_2$, $HgBr_2$, C_2H_2, HCN など）は，このような sp 混成軌道の働きによって生じると考えてよい．

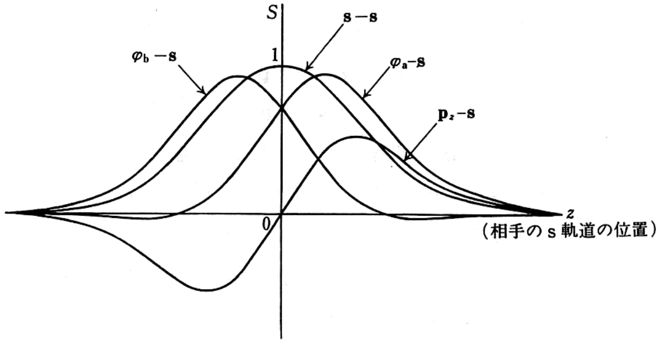
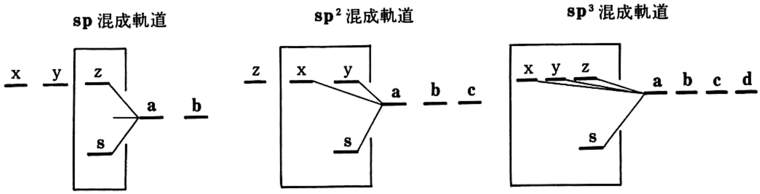


図 4.13　z 軸方向の sp 混成軌道 φ_a, φ_b と z 軸上の s 軌道との重なり積分

比較のために，s 軌道と s 軌道，p_z 軌道と s 軌道の重なり積分も示してある．



$$\mathbf{a}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{s}+\mathbf{z})$$
$$\mathbf{b}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{s}-\mathbf{z})$$

$$\mathbf{a}=\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{s}+\sqrt{\frac{2}{3}}\mathbf{x}$$
$$\mathbf{b}=\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{s}-\frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{x}+\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{y}$$
$$\mathbf{c}=\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{s}-\frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{x}-\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{y}$$

$$\mathbf{a}=(\mathbf{s}+\mathbf{x}+\mathbf{y}+\mathbf{z})/2$$
$$\mathbf{b}=(\mathbf{s}+\mathbf{x}-\mathbf{y}-\mathbf{z})/2$$
$$\mathbf{c}=(\mathbf{s}-\mathbf{x}-\mathbf{y}+\mathbf{z})/2$$
$$\mathbf{d}=(\mathbf{s}-\mathbf{x}+\mathbf{y}-\mathbf{z})/2$$

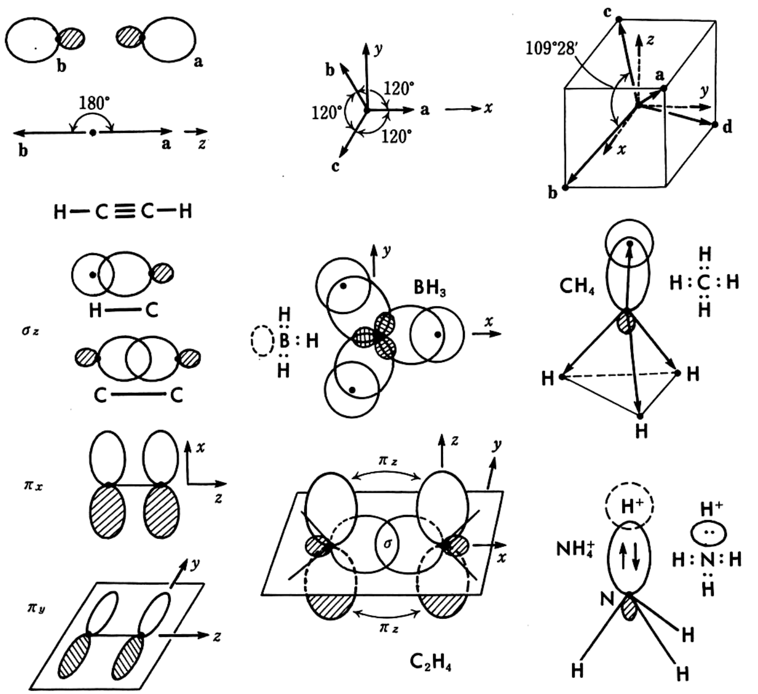


図 4.14 sp^n (n=1, 2, 3,) 型混成軌道

a, b, c, d は混成軌道成分を，**x, y, z** は p_x, p_y, p_z 軌道を，**s** は s 軌道を表わす．

式 (4.75) の sp 混成軌道の場合，p_x 軌道と p_y 軌道はそれぞれ独立に軌道間相互作用を行って，結合の形成に参加し得る．これらの p 軌道は隣接する原子の p 軌道と π 型の重なりを行い得る (図 4.14)．そのため，隣接原子とは，sp 混成軌道による σ 結合に加えて，2 組の π 結合が可能であり，シアン化水素 H-C≡N，アセチレン H-C≡C-H などの分子では，三重結合が形成される．なお，これらの例において，C-H 結合は，C 原子の sp 混成軌道の一つと H 原子の 1s 軌道との σ 型の重なりによる σ 結合である．また，C≡C および C≡N 三重結合は，sp 混成軌道どうしの σ 結合 1 個と，2 組の p 軌道どうしの π 結合 2 個からなっている．

sp^2 混成　　s 軌道 1 個と p 軌道 2 個 (便宜上，p_x と p_y を選ぶ) から互いに同等で，同一平面内で 120° ずつ異なる方向性をもつ混成軌道 $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ が作られる．これらを **sp^2 混成軌道**という．

$$(sp^2\text{ 混成軌道})\begin{cases}\varphi_a = \dfrac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{s}+\sqrt{\dfrac{2}{3}}\mathbf{p}_x \\ \varphi_b = \dfrac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{s}-\dfrac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{p}_x+\dfrac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{p}_y \\ \varphi_c = \dfrac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{s}-\dfrac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{p}_x-\dfrac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{p}_y\end{cases} \tag{4.77}$$

各混成軌道に含まれる s 成分の割合は $(1/\sqrt{3})^2=\dfrac{1}{3}$，p 成分の割合は $(\sqrt{2/3})^2=(1/\sqrt{6})^2+(1/\sqrt{2})^2=\dfrac{2}{3}$ であり，s : p=1 : 2 になっている．また，各混成軌道のエネルギーはみな等しく，1 対 2 の重みをつけて s 軌道と p 軌道のエネルギーを平均したものになる．

$$\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon_c = \frac{1}{3}(\alpha_s+2\alpha_p) \tag{4.78}$$

sp^2 混成軌道により，平面内で 0°，120°，240° の 3 方向から接近してくる相手のそれぞれと σ 結合ができる．BH_3, NH_3^+, BF_3 などでは，正三角形の中心と 3 頂点との間に 3 組の σ 結合ができる．エチレン C_2H_4 やベンゼン C_6H_6 では，混成に参加せずに残っている C 原子の p 軌道 (p_z 軌道) が隣接原子間で π 結合をつくる．エチレンの C-C 結合はそのため，二重結合になる．

sp^3 混成　　s 軌道 1 個と 3 種の p 軌道各 1 個とから，互いに同等で，相互に 109°28′ (正四面体角) ずつ異なる方向性をもつ混成軌道 $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c, \varphi_d$ が

作られる．これらを **sp^3 混成軌道**という．

$$(sp^3\ 混成軌道)\begin{cases}\varphi_a=\dfrac{1}{2}(\mathbf{s}+\mathbf{p}_x+\mathbf{p}_y+\mathbf{p}_z)\\ \varphi_b=\dfrac{1}{2}(\mathbf{s}+\mathbf{p}_x-\mathbf{p}_y-\mathbf{p}_z)\\ \varphi_c=\dfrac{1}{2}(\mathbf{s}-\mathbf{p}_x-\mathbf{p}_y+\mathbf{p}_z)\\ \varphi_d=\dfrac{1}{2}(\mathbf{s}-\mathbf{p}_x+\mathbf{p}_y-\mathbf{p}_z)\end{cases} \tag{4.79}$$

各混成軌道に含まれるｓ成分とｐ成分の比は１対３になっている．また，各混成軌道のエネルギーは，この重みをつけてｓ軌道とｐ軌道のエネルギーを平均したものに等しい．

$$\epsilon_a=\epsilon_b=\epsilon_c=\epsilon_d=\frac{1}{4}(\alpha_s+3\alpha_p) \tag{4.80}$$

sp^3 混成軌道により，正四面体の中心からみて，4 個の各頂点の方向から接近してくる相手のそれぞれと σ 結合ができる．CH_4, NH_4^+ などは，このようにして**正四面体型**の構造を示す．

以上の sp, sp^2, sp^3 混成の考え方は，周期表の第 2 周期の原子だけでなく，第 3 周期以降の原子にも適用される．さらに d 軌道に価電子が関係する原子では，d 軌道と s 軌道および p 軌道との混成軌道を考える必要がしばしば生じる．**dsp^2 混成軌道**，**d^2sp^3 混成軌道**などがその例である（表 4.4）．これらの混成軌道により，多様な立体構造をもつ種々の化合物ができる．

表 4.4　混成軌道

混成軌道	軌道数	立体構造	結合角	例
sp	2	直線	180°	C_2H_2，HCN，BeH_2，$HgCl_2$
sp^2	3	正三角形	120°	BF_3，NH_3^+，C_2H_4，C_6H_6
sp^3	4	正四面体	109° 28′	CH_4，NH_4^+，SiH_4，SO_4^{2-}
dsp^2	4	正方形	90°	$Ni(CN)_4^{2-}$，$AuCl_4^-$
sp^3d	5	三方両錐	90°, 120°, 180°	PCl_5，AsF_5，$SbCl_5$
d^2sp^3	6	正八面体	90°	$Co(NH_3)_6^{3+}$，$PtCl_6^{2-}$
sp^3d^2	6	正八面体	90°	SF_6

dsp^2 と d^2sp^3 は $(n-1)d$ と ns，np との混成，sp^3d と sp^3d^2 は ns，np と nd との混成．

4.4　分子構造の定性的な組立て

不対電子と共有結合

前節で学んだ軌道間相互作用と軌道の混成の考えを用いると，多数の分子の立体構造の成り立ちが理解される．前節では各軌道に収容される電子数にとくに注意を払わなかったが，ここでは，図 4.15 のように 1 個ずつ電子が配置された軌道間の相互作用を中心に取り上げる．このように対をなさない電子を**不対電子**という．図の例では，φ_A, φ_B は原子軌道または混成軌道であり，それぞれに不対電子が 1 個ずつ配置されている．φ_A と φ_B は両者の接近に伴って相互作用すると，結合性軌道 ϕ_b と反結合性軌道 ϕ_a を生じる．両者の不対電子が結合性軌道に入ると，AB 間に強い結合力が生じ，結合が形成される．このとき結合性軌道に収容された一対の電子は，AB 間に共有されるため，**共有電子対**とよばれる．

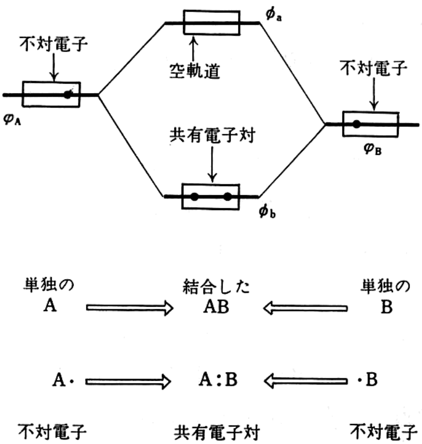
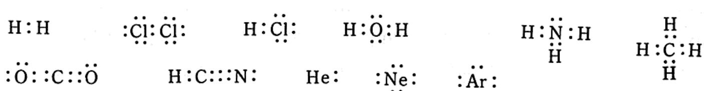


図 4.15　不対電子と共有電子対

共有電子対によるこのような結合を，**共有結合**または**電子対結合**という．

原子間に電子対が共有されて化学結合が形成されるとする考えは，最初，Lewis（1916 年）が提案した．彼は最外殻の電子を点で表わして原子の周囲に配置する図式（**Lewis 構造式**）を用い，多数の分子が共有結合によって組み立てられることを示した．H_2, Cl_2, HCl, H_2O, NH_3, CH_4, CO_2, HCN, He, Ne, Ar などの Lewis 構造式は次のように書かれる．



共有されている電子を 2 個の原子のいずれにも属すとみなすと，これらの例

の各原子はみな希ガス型の電子配置になっている．共有電子対を1本の線(**価標**という)で表わすと，結合様式が一目でわかる表式が得られる．これを**構造式**という．各結合は，価標の本数により，**単結合**，**二重結合**，**三重結合**とよばれる．

(構造式の例)　H−H　H−Cl　H−O−H　H−N−H（N の下に −H）　H−C−H（C の上下に H）

O=C=O　H−C≡N　He

結合を作っている各原子の価標の総数を**原子価**という．He, H(Cl), O, N, C の各原子の原子価は，それぞれ，0, 1, 2, 3, 4 である．

不対電子数と原子価

Lewis の結合論によると，各原子の電子配置に関する次の制約により，原子価がうまく説明される．

安定な分子では，各原子の周囲の電子配置は同一周期の希ガス原子と同じになる．

すでに述べた軌道間相互作用に基づく共有結合の説明では，不対電子数が原子価を説明する．これが原子価の量子論である．ただし，不対電子数は，各原子の詳細な電子配置に依存するため，基底電子配置だけを考えた場合には，通常の原子価との間に食違いが生じる(表 4.5)．たとえば，炭素原子の

表 4.5　不対電子数と原子価

原子	電子数		不対電子数		通常の原子価
	最外殻	価電子	基底電子配置	原子価状態	
H	1	1	1	1	1
He	2	0	0	0	0
Li	1	1	1	1	1
Be	2	2	0	2	2
B	3	3	1	3	3
C	4	4	2	4	4
N	5	5	3	3	3
O	6	6	2	2	2
F	7	7	1	1	1
Ne	8	0	0	0	0

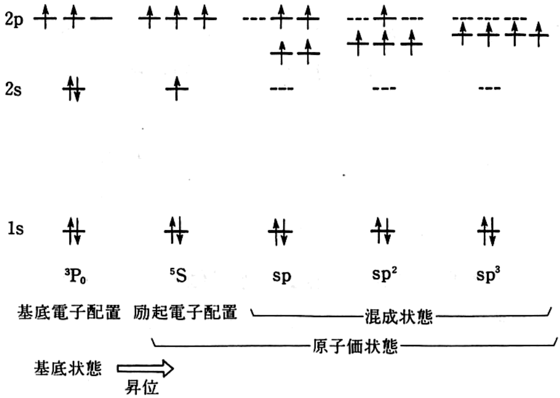


図 4.16　原子価状態（炭素原子）

基底電子配置は $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^2$ であるから，図 4.16 のように不対電子の数は 2 個にしかならない．しかし，2s 軌道から 2p 軌道に電子 1 個を励起した電子配置では，不対電子数は 4 になり，通常の原子価が 4 であることが説明される．混成軌道を用いることによっても，基底電子配置から通常の原子価を示す電子配置（**原子価電子配置**または**原子価状態**）に移行することが可能である．この移行を**昇位**といい，それに要するエネルギーを**昇位エネルギー**という．昇位エネルギーの大きさは，炭素原子の場合，s-p 励起，sp 混成，sp^2 混成，sp^3 混成のどの原子価状態に対しても同じであり，エネルギー的な優劣はない．

内殻電子を励起したり，最外殻の電子をより外側の電子殻に移すような，殻間の昇位は，一般に多大な昇位エネルギーが必要とされるため，結合の形成に関与しない．

Lewis の結合論では，第 3 周期の原子まで原子価をよく説明できるが，第 3 周期でも，P 原子が 5 価，S 原子が 6 価になることは説明できない．また，第 4 周期に入って，遷移元素の原子になると，ますます説明が難しくなる．そのような場合でも，原子価の量子論では，表 4.4 に示した混成軌道などを用いて，複雑な原子価の説明がなされる．

飽和炭化水素

原子価の理論の応用として，ここでは**飽和炭化水素（アルカン）**の分子構造を定性的に組み立ててみよう．すでに述べたように，炭素原子は sp^3 混成によって，不対電子を4個もつ4価の原子価状態を取ることができ，各混成軌道と不対電子を1個もつ他の化学種（たとえばH原子）の軌道との相互作用により，炭素原子を中心にして正四面体の各頂点の方向に4個の σ 結合を作る．その典型は，メタン CH_4 である．

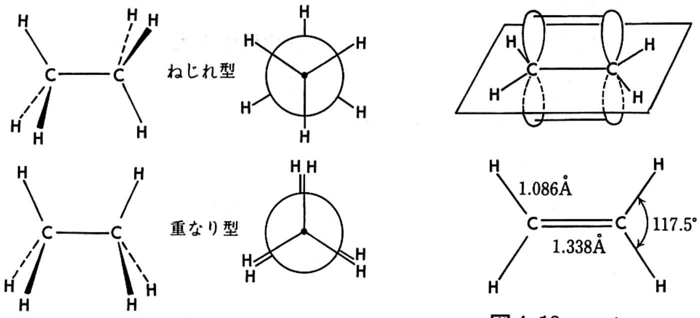
$$4\,\mathrm{H}\cdot \quad + \quad \cdot\dot{\underset{\cdot}{\mathrm{C}}}\cdot \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{C}}}:\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}$$

ここで炭素原子1個に対して水素原子が3個しかないときには，次のように，CH_3 ができ，不対電子が1個残る．

$$3\,\mathrm{H}\cdot \quad + \quad \cdot\dot{\underset{\cdot}{\mathrm{C}}}\cdot \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c}\mathrm{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{C}}}:\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}$$

これをメチルといい，不対電子が1個あることを示すため，$\cdot CH_3$ と表わす[a)]．2個のメチルの不対電子の軌道間相互作用によって，C-C σ 結合ができるとエタン $H_3C\text{-}CH_3$ になる．エタンからH原子を1個取り去ると，エチル $\cdot CH_2CH_3$ ができる．エチルとメチルからプロパン $CH_3CH_2CH_3$ が，エチル2個からブタン $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ができる．このようにして種々のアルカンができる．アルカン分子中の CH_3, CH_2CH_3 はそれぞれ，**メチル基**，**エチル基**とよばれ，CH_2 は**メチレン基**とよばれる．アルカンの分子構造は，どの炭素原子についても sp^3 混成による正四面体構造になると予想される．実際の構造も一般にこの予想通りで正四面体構造からのずれは小さい．2個のメチルからエタンができるときに，C-C 結合軸を中心に一方のメチル基を回転させても結合性は変化しない．そのため，エタン分子では C-C 結合を軸とする**分子内回転（内部回転）**が可能である．分子内回転に伴って，結合していない原子間の相対位置が変化し，断熱ポテンシャルのエネルギーも一般に変化する．エタン分子では，2個のメチル基のH原子間に斥力が働くた

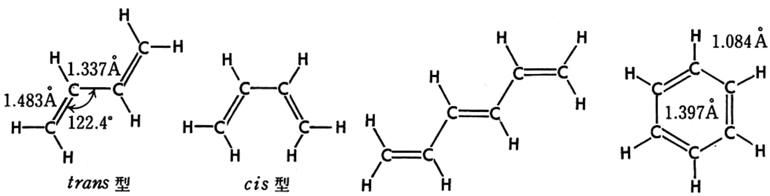
a) 不対電子をもつ化学種は，一般に，**遊離基（ラジカル）**とよばれる．遊離基はその不対電子により，他の化学種と反応しやすい（p. 230 参照）ため，化学的に不安定で単離されにくいものが多い．ただし，真空中や低温では長く存在し得る．また，反応容器中では寿命は長くはないが，存在して，種々の反応過程で重要な役割を演ずる．



C–C軸と垂直な方向から見た図（実線は紙面上にあり，太線は手前に，破線は背後に突出ている）　C–C軸方向から見た図（Newman 投影式）

図 4.17　ねじれ型と重なり型

図 4.18　エチレン



trans 型　*cis* 型

図 4.19　ブタジエン　**図 4.20**　ヘキサトリエン　**図 4.21**　ベンゼン

め，図 4.17 に示す**ねじれ型**が**重なり型**よりも安定で，そのエネルギー差は 12.0 kJ/mol である．

不飽和炭化水素

sp^2 混成によっても種々の炭化水素分子が組み立てられる．エチレン（図 4.18）はその典型である．各 C 原子の sp^2 混成軌道から 2 個の CH 結合を作るとメチレン $\dot{\underset{\cdot}{C}}H_2$ ができる．これは**カルベン**ともよばれ，2 個の不対電子をもつ．2 個の $\dot{\underset{\cdot}{C}}H_2$ が，sp^2 混成軌道の不対電子どうしから共有電子対を作り，C–C σ 結合を生じると，H_2CCH_2 分子の骨格が組み立てられる．このとき，C–C 結合軸の回りの CH_2 基の内部回転は自由にならない．sp^2 混成で，混成に参加せずに残っている p 軌道の不対電子 1 対から，p 軌道どうしの π 型の重なりにより，π 結合が生じるからである．こうして 2 個の CH_2 が同

一平面内で向き合って結合し，CC二重結合をもつエチレン分子が完成する．

エチレンの水素原子1個を取り去ると，ビニル$CH_2=CH\cdot$になる．ビニル2個からはCCσ結合が一つでき，ブタジエンができる．ブタジエンには2種類の異性体（図4.19）がある．単結合を間に一つはさんで並ぶ二重結合を**共役二重結合**といい，このような結合をもつ炭化水素を**共役系炭化水素**[a]という．ブタジエンはその典型である．共役二重結合の中間の単結合は，あとで述べるように，共役効果によって二重結合性を帯びるため，共役系炭化水素の分子骨格は平面型に固定される．ブタジエンに ***trans*** **型**と ***cis*** **型**の2種類の異性体が存在するのはそのためである．ブタジエンの中央のC-C結合は，アルカンのC-C結合よりも短いが，両端のC=C結合よりも長い．ヘキサトリエンのCC結合にも隣りどうしで長短の交替がみられる．これを**結合交替**という．ところがベンゼンのCC結合はどれもみな同じ長さで結合交替を示さない．共役系炭化水素には種々の共役効果が現われて興味深いが，この問題についてはHMO法を用いて，あとでより定量的に論じる．

sp混成を用いると，直線型の炭化水素分子が組み立てられる．アセチレン$H-C\equiv C-H$がその典型である．炭素原子間に三重結合を生じ，直線型になる理由は，前節で述べた（図4.14参照）．

電子対結合によって，このほかにも種々の炭化水素分子が組み立てられる．エチレンおよびアセチレンからH原子1個を取り去り，代りにメチル基を導入すると，プロペン$CH_3CH=CH_2$，プロピン$CH_3C\equiv CH$などができる．

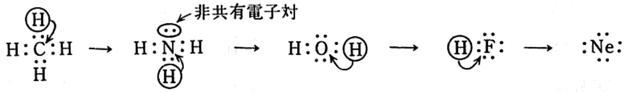
等電子系列

炭化水素分子の分子骨格に含まれる原子団（**置換基**という）を，それと電子配置がよく似ていて，N, O, Fなど，他の種類の原子を含む置換基で置き換えて行くと，さらに種々の分子の構造が定性的に組み立てられる．その原理を知るために，まず，メタン分子に含まれる水素原子の原子核（陽子）を，電子配置はそのままにして，炭素原子の原子核に移してみよう．そうすると，陽子が消えたところに**非共有電子対**（**孤立電子対**）ができ，C原子は原子番

---

a) エチレンや後で出てくるアリルは共役二重結合をもたないが，以下，本書では，便宜上これらも共役系炭化水素の同類とみなして取り扱う．

号が一つ増加してN原子に変わる．この操作を繰返すと，次に示すように，CH_4 から NH_3, H_2O, HF を経て Ne に至る．



これらは電子数が変らず電子配置が似ているため，**等電子系列**とよばれる．ここで CH_4 と NH_3 の分子構造を比べると，結合距離は 1.09 Å から 1.01 Å へと少し短くなるが，結合角は 109.5° から 107.1° へと 2.4° しか変化しない．H_2O の場合も結合角は 104.5° であり，sp 混成の 180°, sp^2 混成の 120° と比べて，依然として sp^3 混成の 109.5° に近い．したがって，等電子系列を互いに置き換えると，分子構造の骨組はあまり変化しないとみなして差支えない．ちなみに CH_4 に含まれるメチル基 $-CH_3$ に着目すると，上の操作により，これは，アミノ基 $-NH_2$，水酸基（ヒドロキシル基）$-OH$，フルオロ基 $-F$ へと変化し，これらも相互に置換可能な等電子系列になる（表 4.6）．また，メチレン基 $>CH_2$ からは電子数 8 の，$\geqslant CH$ 基からは電子数 7 の，それぞれ等電子系列ができる．そこで，**等電子置換**の原理をエタン CH_3CH_3 に適用すると，次のようになる．

$$\underset{\text{エタン}}{CH_3CH_3} \longleftrightarrow \underset{\text{メチルアミン}}{CH_3NH_2} \longleftrightarrow \underset{\text{メタノール}}{CH_3OH} \longleftrightarrow \underset{\text{フルオロメタン}}{CH_3F}$$

これらの分子の実際の結合角は，みな正四面体角に近く，上述の予想がよく当てはまる．同様の原理により，プロパン $CH_3CH_2CH_3$ からジメチルアミ

表 4.6　等電子系列

電子数	原子価	系　列
10	0	$CH_4 \leftrightarrow NH_3 \leftrightarrow H_2O \leftrightarrow HF \leftrightarrow Ne$
9	1	$-CH_3 \leftrightarrow -NH_2 \leftrightarrow -OH \leftrightarrow -F$
8	2	$>CH_2 \leftrightarrow >NH \leftrightarrow >O$
7	3	$\geqslant CH \leftrightarrow \geqslant N$
6	4	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$

表 4.7 多重結合を含む等電子系列

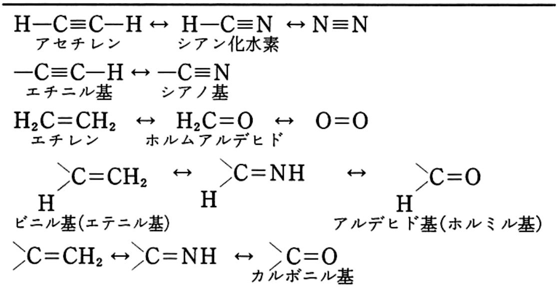


表 4.8 同族元素の化合物の系列

分子構造	化合物
正四面体	CH_4 メタン ↔ SiH_4 モノシラン ↔ GeH_4 モノゲルマン ↔ SnH_4 スタンナン
正三角錐	NH_3 アンモニア ↔ PH_3 ホスフィン ↔ AsH_3 アルシン(ヒ化水素) ↔ SbH_3 スチビン
二等辺三角形	H_2O 水 ↔ H_2S 硫化水素 ↔ H_2Se セレン化水素 ↔ H_2Te テルル化水素
直線	HF フッ化水素 ↔ HCl 塩化水素 ↔ HBr 臭化水素 ↔ HI ヨウ化水素

ン $NH(CH_3)_2$ とジメチルエーテル CH_3OCH_3 が，イソブタン $CH(CH_3)_3$ からトリメチルアミン $N(CH_3)_3$ が組み立てられる．

等電子系列を導く上述の操作を，エチレンおよびアセチレンに適用すると，二重結合，三重結合などの多重結合を含む系列および置換基が得られる（表 4.7）．このほか，周期表の同じ族の原子は同数の価電子をもち，よく似た電子配置を示すから，C-Si-Ge-Sn, F-Cl-Br-I などの同族の原子間で置換を行えば，さらに広範囲の化合物の分子構造が簡便に組み立てられる（表 4.8）[a]．

a）ここでふれた分子構造の組立て法は，定性的なものであるから，正四面体角に近い NH_3，H_2O と，直角に近い結合角をもつ PH_3（93.5°），H_2S（92.2°）との相違を論ずるのには適していない．原子の種類と原子価状態を指定すると，微妙な構造変化は別にして，結合角と結合距離はともに平均的な値を示すことが多いため，代表的な値を設定できる．この設定に従って，一定の長さの棒と穴の開いた球を用い，分子の立体構造の模型（**分子模型**）を組み立てると便利であり，簡便な分子構造モデルとして利用されている．

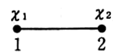
4.5　π 電子共役系

π 電子近似の HMO 法

エチレ，ブタジエン，ベンゼンなどの平面型の分子では，平面に垂直な方向をもつ p 軌道どうしが π 型の重なりによって **π 軌道**を構成する．π 軌道の電子は **π 電子**とよばれ，σ 型の重なりから生ずる **σ 軌道**の電子，すなわち，**σ 電子**とは区別される．平面型の分子において，このように π と σ の分離が起こるのは，すでに述べた重なりの原理による．そこで，π 電子をもつ体系（π 電子系）について，σ 軌道とは独立に π 軌道だけを取り扱う近似（**π 電子近似**）がよく用いられる．ここでは，π 電子近似の単純 Hückel 法[a] を用いて，エチレンとブタジエンの π 軌道を求めてみよう．

エチレンの π 電子数は 2 であり，その π 軌道は 2 個の p 軌道 χ_1, χ_2 の線型結合になる．

$$\phi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 \qquad (4.81)$$



永年方程式は次式で与えられる．

$$\begin{vmatrix} \alpha-\epsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\epsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.82)$$

炭化水素の π 電子系では炭素原子しか現われないため，Coulomb 積分 α_C と共鳴積分 β_C から添字 C を省略した．計算の便宜から次の量 t を導入すると，

$$t = (\alpha-\epsilon)/\beta \qquad (4.83)$$

式（4.82）の永年方程式は次のようになる．

$$\begin{vmatrix} t & 1 \\ 1 & t \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.84)$$

これを解くと $t=\pm1$ となり，$\epsilon=\alpha\pm\beta$ が得られる．この場合は単純な系であるから式（4.82）を直接解いてもよいが，より複雑な系については永年方程式をたてる段階から $\alpha-\epsilon$ のかわりに t，β のかわりに 1 とおいて式（4.84）の形の式をたて，t について解いてから次式より ϵ を求める方がよい．

$$\epsilon = \alpha - t\beta = \alpha + t|\beta| \qquad (\beta<0) \qquad (4.85)$$

---

a)　Hückel が最初に始めた方法がこれである．狭義の HMO 法とはこれをさす．

一般に χ_1, χ_2 の p 軌道関数の位相は共通に定めるから π 型の重なりは正であり，β はこれと異符号の関係になるから $\beta<0$ である．したがって上で得たエチレンの π 軌道のエネルギー $\epsilon=\alpha\pm\beta$ のうち，$\alpha+\beta$ の方が低く，これが結合性軌道 ϕ_b に対応する．高い方の $\alpha-\beta$ は，反結合性軌道 ϕ_a に対応する．基底状態での電子占有数 n は，エネルギーの低い ϕ_b が 2，高い ϕ_a が 0 になる．係数の決定は，式 (4.29) (4.31) に対応する以下の式を用いて行う．

$$\left.\begin{aligned} tC_1+C_2&=0 \\ C_1+tC_2&=0 \end{aligned}\right\} \tag{4.86}$$

$$C_1^2+C_2^2=1 \tag{4.87}$$

これより，$t=1$ のとき，$C_1=-C_2=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$, $t=-1$ のとき，$C_1=C_2=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$ となる．以上の結果を表 4.9 に，また，π 軌道の模式図を図 4.22 に示す．

ブタジエンの π 電子数は 4 であり，π 軌道は 4 個の p 軌道の線型結合になる．

表 4.9　エチレンの π 軌道

軌道	ϕ_i	軌道エネルギー ϵ_i	t_i	係数 C_{1i}	C_{2i}	電子占有数 n_i
反結合性軌道	ϕ_a	$\alpha-\beta(\alpha+\lvert\beta\rvert)$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
結合性軌道	ϕ_b	$\alpha+\beta(\alpha-\lvert\beta\rvert)$	−1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	2

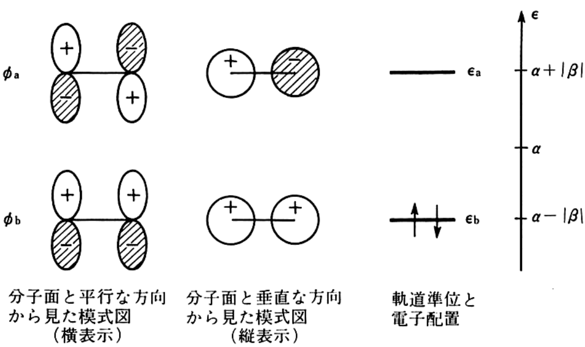
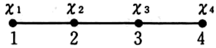


図 4.22　エチレンの π 軌道

$$\phi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + C_4\chi_4 \qquad (4.88)$$



炭素原子の 1 と 2，2 と 3，3 と 4 がそれぞれ隣接することに注意して，4 行 4 列の永年方程式をたてると次のようになる．

$$\begin{vmatrix} \alpha-\epsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\epsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\beta \end{vmatrix} = 0 \quad \text{または} \quad \begin{vmatrix} t & 1 & 0 & 0 \\ 1 & t & 1 & 0 \\ 0 & 1 & t & 1 \\ 0 & 0 & 1 & t \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.89)$$

これより

$$t^4-3t^2+1 = (t^2-1)^2-t^2 = (t^2-t-1)(t^2+t-1) = 0$$

よって t は大きい順に，$\dfrac{\sqrt{5}+1}{2}, \dfrac{\sqrt{5}-1}{2}, -\dfrac{\sqrt{5}-1}{2}, -\dfrac{\sqrt{5}+1}{2}$ となる．式 (4.89) の形に注意して，係数を決めるべき式を書き下すと次のようになる．

表 4.10　ブタジエンの π 軌道

ϕ_i	ϵ_i	t_i	c_{1i}	c_{2i}	c_{3i}	c_{4i}	n_i
ϕ_4	$\alpha-t_4\beta$	$(\sqrt{5}+1)/2$	0.3717	−0.6015	0.6015	−0.3717	0
ϕ_3	$\alpha-t_3\beta$	$(\sqrt{5}-1)/2$	0.6015	−0.3717	−0.3717	0.6015	0
ϕ_2	$\alpha-t_2\beta$	$-(\sqrt{5}-1)/2$	0.6015	0.3717	−0.3717	−0.6015	2
ϕ_1	$\alpha-t_1\beta$	$-(\sqrt{5}+1)/2$	0.3717	0.6015	0.6015	0.3717	2

$\beta<0$ より $\epsilon_i=\alpha+t_i|\beta|$，$\epsilon_4>\epsilon_3>\epsilon_2>\epsilon_1$．$n_i$ は電子占有数．

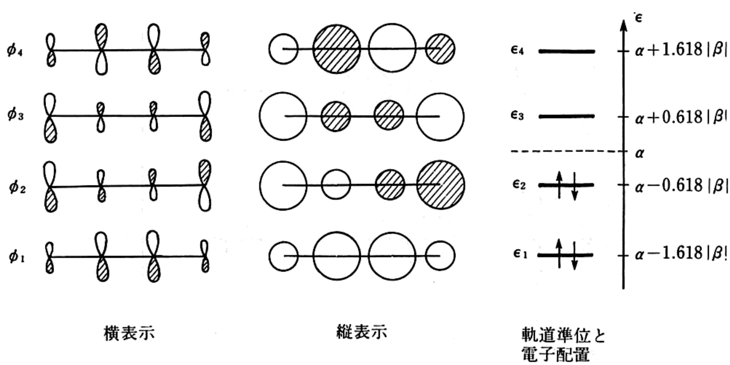


図 4.23　ブタジエンの π 軌道

$$\left.\begin{aligned} tC_1+C_2 &= 0 \\ C_1+tC_2+C_3 &= 0 \\ C_2+tC_3+C_4 &= 0 \\ C_3+tC_4 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (4.90)$$

これと，次の規格化条件の式より，各分子軌道の係数が求められる．

$$C_1^2+C_2^2+C_3^2+C_4^2=1 \quad (4.91)$$

ブタジエンの π 軌道の計算結果は表 4.10，図 4.23 のようになる．

π 電子密度と結合次数

π 電子の分布と結合の強さを調べるには密度行列（式（3.169）参照）を用いて以下の量を導入すると都合がよい．π 電子近似の密度行列の対角項を **π 電子密度**，非対角項を **π 結合次数**といい，それぞれ次式で与えられる．

$$(\pi\text{ 電子密度})\quad q_r=\sum_i n_i C_{ri} C_{ri} \quad (4.92)$$

$$(\pi\text{ 結合次数})\quad p_{rs}=\sum_i n_i C_{ri} C_{si}\quad (r\neq s) \quad (4.93)$$

式（4.19）（4.27）に相当する **π 電子エネルギー** ε_π は次式のように，q_r と p_{rs} を含む形に書き表わされる．

$$\varepsilon_\pi=\sum_r q_r\alpha_r+\sum_r\sum_s^{(r\neq s)} p_{rs}\beta_{rs} \quad (4.94)$$

π 電子の総数を N_π とすると，次式が成り立つ．

$$N_\pi=\sum_i n_i=\sum_r q_r \quad (4.95)$$

炭化水素の π 電子系では，α_r は一定 (α) であるから，式（4.94）の右辺第 1 項は π 電子の総数だけで決まり，結合のしかたとは関係しない．一方，第 2 項は $\beta<0$ であるから p_{rs} が正で大きい絶対値をもつほど小さくなり，それにつれて rs 間の結合が強くなって π 電子系が安定化する．

すでに π 軌道を求めたエチレンとブタジエンについて，π 電子密度と π 結合次数を計算すると次のようになる．

（エチレン）　$q_1=q_2=1,\quad p_{12}=1$

（ブタジエン）　$q_1=q_2=q_3=q_4=1,\quad p_{12}=p_{34}=0.8944,\quad p_{23}=0.4472$

電子密度がすべて 1 になるのはこれらの π 電子系の特徴であり，この点については後述する．p_{rs} の値を比べてみると，結合の強さの違いがわかる．す

表 4.11　結合次数と結合距離

分　子	結合	結合次数	結合距離/Å
アセチレン	≡	3.000	1.203
エチレン	=	2.000	1.338
ブタジエン	1=2	1.894	1.337
ベンゼン	$\overline{\text{------}}$	1.667	1.397
グラファイト	$\overline{\text{------}}$	1.525	1.421
ブタジエン	2—3	1.447	1.483
エタン	—	1.000	1.536

なわち，ブタジエンの両端の二重結合部分は，エチレンの場合よりも π 結合次数が小さくなり，π 結合性が低下している．また，ブタジエンの中央の単結合部分では，$p_{23}=0.4472$ となり，両端よりは弱いが π 結合性が生じている．これはすでにふれた共役効果に相当し，ブタジエン分子に平面構造の 2 種類の異性体が存在する理由を説明する．隣接する原子間の π 結合次数に σ 結合の次数の 1 を加えると，結合の多重度に相当する尺度が得られる．

$$P_{rs} = p_{rs}+1 \tag{4.96}$$

この P_{rs} を**結合次数**という．表 4.11 に，結合次数と実測された結合距離（結合原子間距離）を示す．両者の間にはよい相関関係が認められる．

π 電子共役系の結合力

π 結合次数が増すと π 結合が短くなることがわかった．ここでは，この関係が生じる理由など，共役系の結合力を支配する仕組みを少し詳しく調べる．そのためには，エネルギーが結合距離とともにどのように変るか，検討する必要がある．

すでに調べたように，π 電子エネルギー ε_π の表式 (4.94) の第 1 項は，炭化水素の場合，まったく結合に依存しないから，これを省き，第 2 項を取り上げて E_π と表わすと，これが π 結合による安定化エネルギーに相当する．

$$E_\pi = 2\sum_{\mu} p_\mu \beta_\mu \tag{4.97}$$

ここで便宜上，結合原子対 $r-s$ に関する和を，結合 μ に関する和の形に書き直したため，添字が μ に変り，因子 2 が生じた．さて，結合 μ の長さ R_μ が変ると，重なりの原理より，β_μ は当然変化する．このとき，他の結合 ν(ν

キμ) の β_ν も変り得るが，間接的効果になるとしてその変化を無視する．そうすると，

$$\frac{\partial E_\pi}{\partial R_\mu} = \frac{\partial E_\pi}{\partial \beta_\mu}\frac{d\beta_\mu}{dR_\mu} = 2p_\mu\beta_\mu' \tag{4.98}$$

ここで $(d\beta_\mu/dR_\mu)=\beta_\mu'(\beta_\mu'>0)$ とおき，$(\partial E_\pi/\partial\beta_\mu)=2p_\mu$ となることを用いた．式 (4.98) は結合 μ の原子間に π 結合次数 p_μ に比例する引力がもたらされることを示している．すなわち，π 電子による結合力は π 結合次数に比例する．

次に p_μ と R_μ の関係を調べよう．そのために，π 結合がないときの CC 単結合の長さを R_s，力の定数を σ とし，調和振動子を仮定して σ 結合による位置エネルギー E_σ を導入する．

$$E_\sigma = E_\sigma^\circ + \sum_\mu \frac{1}{2}\sigma(R_\mu - R_s)^2 \tag{4.99}$$

これに E_π を加えると，π 結合も含めた位置エネルギー (断熱ポテンシャル) の表式が得られる．

$$E = E_\sigma + E_\pi \tag{4.100}$$

π 結合があるときの結合距離 R_μ では，$(\partial E/\partial R_\mu)=0$ となるはずであるから，

$$R_\mu = R_s - (2\beta_\mu'/\sigma)p_\mu. \tag{4.101}$$

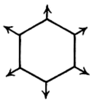
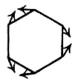
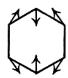
これが p_μ と R_μ の関係式である．p_μ の係数を $-a$ とおき，$a=(2\beta_\mu'/\sigma)$ は原子間距離に対してゆるやかにしか変化しないとして定数とみなすと，CC 結合距離 R と π 結合次数 p または結合次数 $P(P=p+1)$ とを結びつける一般的な式として，次式が与えられる．

$$R = R_s - ap \qquad \text{または} \qquad R = (R_s + a) - aP \tag{4.102}$$

これは結合距離と結合次数の間の直線的な関係を表わし，$R_s=1.511$ Å, $a=0.173$ Å とおくと，表 4.11 に示したデータをかなりよく再現する．

次に CC 伸縮振動のデータと π 結合次数の関係を調べてみると，π 結合次数の増加とともに振動数も増加する傾向がある (表 4.12)．これは結合の力の定数が π 結合次数に依存することを示している．力の定数は位置エネルギーの 2 次微分より求められるから，式 (4.98) をさらに R_ν で微分すると，

表 4.12　CC 伸縮振動 (ν/cm^{-1}) と π 結合次数 p

	(ν/cm^{-1})	p
エタン	993	0
エチレン	1623	1
アセチレン	1974	2
ベンゼン		0.667
	993	
	1309	
	1599	

$$\frac{\partial^2 E_\pi}{\partial R_\mu \partial R_\nu} = 2p_\mu \frac{d^2\beta_\mu}{dR_\mu dR_\nu} + 2\left(\frac{\partial p_\mu}{\partial \beta_\nu}\right)\beta_\mu{}'\beta_\nu{}'. \tag{4.103}$$

ここで p_μ を β_ν で微分した量は**結合間分極率**とよばれ，$\pi_{\mu\nu}$ で表わされる．

$$(\partial p_\mu/\partial \beta_\nu) = \pi_{\mu\nu} \tag{4.104}$$

力の定数の行列 $F_{\mu\nu}$ は式 (4.100) の 2 次微分で定義される．

$$F_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_\mu \partial R_\nu} = (\sigma + 2p_\mu \beta_\mu{}'')\,\delta_{\mu\nu} + 2\pi_{\mu\nu}\beta_\mu{}'\beta_\nu{}' \tag{4.105}$$

ここで $(d^2\beta_\mu/dR_\mu{}^2) = \beta_\mu{}''$ とおいた．これより，$\mu=\nu$ とおくと，

$$F_{\mu\mu} = \sigma + 2p_\mu\beta_\mu{}'' + 2\pi_{\mu\mu}(\beta_\mu{}')^2. \tag{4.106}$$

すなわち，π 結合の力の定数は π 結合次数に比例して変化する項を含む．表 4.12 より，$\beta''>0$ でなければならないことがわかる[a]．なお，式 (4.106) の第 3 項は第 2 項と比べて一般に小さいため，無視しても重大な効果は現われない．しかし，$\mu \neq \nu$ の力の定数は共役系の結合力の特異性を表わすため，省略するととんでもない結果を生じることがある．その事情は，HMO 法に

a)　π 電子系のポテンシャル表面を調べるに当って，式 (4.47) の形の β のように $\beta''<0$ となる場合には注意を要する．このときには，式 (4.41) のように，核間の斥力を補正する取扱いが必要になる．

おいて，Coulomb 積分の原子による相違は無視できても，共鳴積分をまったく無視するわけにはいかないのと似ている．$\mu \neq \nu$ に対しては，

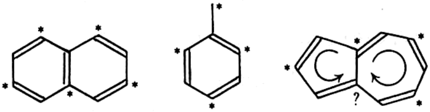
$$F_{\mu\nu} = 2\pi_{\mu\nu}\beta_{\mu}'\beta_{\nu}'. \tag{4.107}$$

β' は結合 μ, ν の違いにほとんどよらないため，$F_{\mu\nu}$ の符号は結合間分極率 $\pi_{\mu\nu}$ の符号で決まる．$\pi_{\mu\nu}$ が負のときは，結合の伸縮が μ と ν で同位相のとき，引力的になり，エネルギーが下がって安定化する．実際，共役系炭化水素の場合，ブタジエンの両端の二つの CC 結合のように，間に一つおいて隣り合う結合どうしは，$\pi_{\mu\nu}$ が負となり，同時に伸縮しやすい．この効果が強いと，そのような変形を伴う分子振動の振動数が，この効果を無視した場合と比べて極端に低下する．1309 cm^{-1} のベンゼンの分子振動は，この効果を無視すると，どう計算してもその振動数は 1600 cm^{-1} 付近に見積もられる．Ingold らが 1930 年代から 1940 年代の前半にかけて精力的にベンゼンなどの分子振動の研究を行ってから，1961 年に Scherer と Overend がこの効果に気づくまで，約四半世紀の間，ベンゼンの 1309 cm^{-1} の分子振動の帰属が決まらなかった．このように，π 電子系においては，核の動きの効果が共役系を通じて遠くの核にまで波及するという興味深い現象がみられる．

交互炭化水素の π 軌道

エチレン，ブタジエンの HMO 計算によると，π 電子密度はすべて 1 である．また，表 4.10 において，多くの数値は符号が異なるだけで絶対値が等しくなっている．これらは，以下に示すように，**交互炭化水素**とよばれる系の特性が反映されたものである．この特性を知っていると役に立つことが多い．

すべての結合原子対の一方にのみ必ず星印がつくようにできる共役系を**交互系**といい，交互系でない共役系を**非交互系**という．交互系のうち，共役に参加する原子数が偶数のものを**偶交互系**，奇数のものを**奇交互系**という．ブタジエンおよび図 4.24 のナフタレンは偶交互系，ベンジルは奇交互系，アズレンは非交互系である．交互系の条件を満たすためには環上の原子数は偶数でなければならないから，奇数個の原子からなる環をもつ共役系は非交互系である．交互系の炭化水素（交互炭化水素）については以下の定理が成り立ち，定性的議論および計算結果の検討に利用すると非常に有益である．



ナフタレン（偶交互系）　ベンジル（奇交互系）　アズレン（非交互系）

図 4.24

［準備］　分子軌道の係数を分類し，* 印がつく原子 r の係数を c_r，つかない原子 s の係数を d_s として分子軌道 ϕ を次のように表わす．

$$\phi = \sum_r c_r\chi_r + \sum_s d_s\chi_s \tag{4.108}$$

軌道エネルギー ϵ は，式 (4.85) と同様に $\epsilon=\alpha-t\beta$ と表わす．ϕ と ϵ は一電子 Hamilton 演算子 $\hat{h}$ に対し，次の固有方程式を満たす．

$$\hat{h}\phi = \epsilon\phi \tag{4.109}$$

［定理 1］　**(対形成の原理)**　$\phi=\sum_r c_r\chi_r+\sum_s d_s\chi_s$,　$\epsilon=\alpha-t\beta$ が，$\hat{h}\phi=\epsilon\phi$ の解ならば，$\phi'=\sum_r c_r\chi_r-\sum_s d_s\chi_s$, $\epsilon'=\alpha+t\beta$ も $\hat{h}\phi'=\epsilon'\phi'$ を満たす．

証明：式 (4.86) (4.90) を一般化すると次式になり，これは式 (4.108) の ϕ と $\epsilon=\alpha-t\beta$ が式 (4.109) を満たすことと同等である．

$$\begin{aligned} &tc_r+\sum_{s(r)} d_s = 0 \qquad (r：星印原子) \\ &td_s+\sum_{r(s)} c_r = 0 \qquad (s：無印原子) \end{aligned} \tag{4.110}$$

和は隣接原子のみについてとるから，$s(r)$ は r 原子の隣だけ，$r(s)$ は s 原子の隣りだけを意味する．これらの式から容易に次の 2 式が得られる．

$$(-t)c_r+\sum_{s(r)}(-d_s) = 0,\quad (-t)(-d_s)+\sum_{r(s)} c_r = 0$$

これらを最初の 2 式と比べると，t, c_r, d_s が解ならば，$(-t), c_r, (-d_s)$ も解であることがわかる．証明終．

この定理により，軌道エネルギーは α を境にして，$\alpha\pm\beta$ のように対称的に対になって現われる．また，対の関係にある軌道の各原子上の係数は，絶対値がすべて等しく，星印と無印の組の一方の符号のみが逆転する．なお，奇交互系では対にならない軌道，すなわち，$\epsilon=\alpha(t=0)$ の軌道が存在する．この軌道は安定化にも不安定化にも寄与しないため，**NBMO**[a] とよばれる．上の証明から，NBMO については，$t=0$ であるため，$\sum_{s(r)} d_s=0, \sum_{r(s)} c_r=0$ で

a)　NBMO は非結合性軌道を表わすが，これにはほかの定義もあるため，ここではこの略記法を用いる．

あることがわかる．この規則は，NBMO の係数を決めるときに役立つので，次のようにまとめておく．

［定理 2］ $\epsilon=\alpha$ の NBMO では，任意のある原子に隣接するすべての原子の係数の和は 0 になる．

この定理から，NBMO では，共役系の末端の原子の隣にある原子の係数は 0 であることがわかる．末端の原子に星印をつけると，ベンジルの例からわかるように，星印の方が無印よりも多い．一般に奇交互系では，星印の方が多くなるように印をつけると，無印の原子に対する NBMO の係数はすべて 0 になる．

次に，π 電子密度 q_r については，次の定理が導かれる．

［定理 3］ 共役系の炭素原子数と等しい数の π 電子をもつ交互炭化水素の π 電子密度は，基底状態において，どの原子についてもすべて 1 である．

証明：式 (4.32) より，$\sum_i^{\text{全MO}}|C_{ri}|^2=1$ (以下，添字 r は一般の原子とし，星印無印を区別しない)．和を，$\epsilon<\alpha, \epsilon=\alpha, \epsilon>\alpha$ に分割して表わすと，

$$\sum_i^{\epsilon<\alpha}|C_{ri}|^2+\sum_j^{\epsilon=\alpha}|C_{rj}|^2+\sum_k^{\epsilon>\alpha}|C_{rk}|^2=1. \tag{4.111}$$

対形成の原理より，第 1 項と第 3 項は等しいから

$$2\sum_i^{\epsilon<\alpha}|C_{ri}|^2+\sum_j^{\epsilon=\alpha}|C_{rj}|^2=1. \tag{4.112}$$

ここで，π 電子密度の定義式 (4.92) も同様に分割して書くと，

$$q_r=\sum_i^{\epsilon<\alpha}n_i|C_{ri}|^2+\sum_j^{\epsilon=\alpha}n_j|C_{rj}|^2+\sum_k^{\epsilon>\alpha}n_k|C_{rk}|^2. \tag{4.113}$$

共役系の炭素原子数は永年方程式の次数および π 軌道の総数に等しい．定理の条件より，これはまた π 電子の総数 N_π に等しい．対 MO の数を n，NBMO の数を m とすると，$N_\pi=2n+m$ となる．基底状態の電子配置は，$\varepsilon_\pi=\sum_i^{\text{全MO}}n_i\epsilon_i$ を最小にするものであるから，最初の $2n$ 個の電子は $\epsilon<\alpha$ のすべての π 軌道に 2 個ずつ($n_i=2$) 入り，残り m 個の電子は Hund の規則より，各 NBMO に 1 個ずつ ($n_j=1$) 入る．$\epsilon>\alpha$ の軌道は空軌道 ($n_k=0$) となる．これより，式 (4.113) の右辺は式 (4.112) の左辺と一致し，$q_r=1$ となる．証明終（この定理は，**Coulson-Rushbrooke の定理**とよばれる）．

π 軌道の定性的組立て

分子軌道は，永年方程式を解く数理的手続を経て定められるが，簡便な方

法で定性的な描像が得られると，便利であり，また，理解の助けとなる．π 軌道の定性的組立てには，4.3 節で学んだ組立て原理，交互炭化水素に関する種々の規則のほか，次に述べる**同等性の原理**が役立つ．

［同等性の原理］　全体系の中で同等な関係にある原子軌道の係数は，縮重していない分子軌道では互いにその絶対値が等しい．縮重軌道においては，絶対値の 2 乗の総和が互いに等しい．

分子軌道を，分子中の電子の波動関数とみなす立場からは，この原理は自然に要請される．なぜならば，量子力学の基本原理によって，同等な状態の波動関数の絶対値は互いに等しくなければならないからである[a]．

この原理を念頭において，再び表 4.10 をながめてみよう．交互炭化水素の性質以外に，原子 1 と 4，原子 2 と 3 の係数の絶対値が等しいことに気づくであろう．これは，両端の炭素原子どうし，中央の炭素原子どうしが互いに同等で，上述の同等性の原理が働くためである．

以下では，これまでに学んだことを応用して，π 軌道の定性的組立てを行う．エチレンの π 電子系は C 原子 2 個からなる．2 個の p 軌道 χ_1, χ_2 の同位

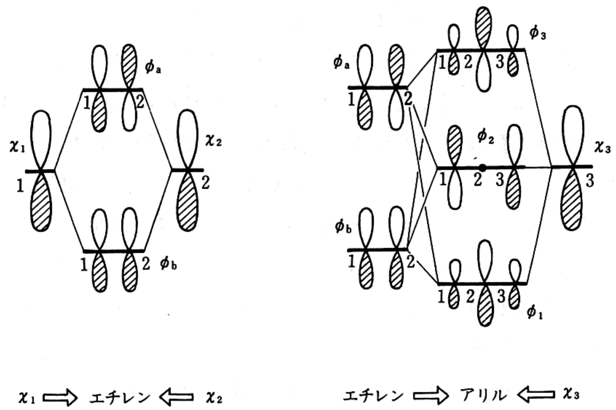


図 4.25　エチレンとアリルの π 軌道の組立て

a）分子軌道 $\phi(\boldsymbol{r})=C_r\chi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_r)+C_s\chi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)+\cdots$ において，r 番目と s 番目の原子軌道が分子中でまったく同等ならば，回転したり，鏡に写したりする操作（対称操作）によって r と s を入れ換えても $|\phi|$ は変らないはずであるから，$C_r\chi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_r)+C_s\chi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)=\pm\{C_s\chi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_r)+C_r\chi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)\}$．よって，$C_r=\pm C_s$．

相の混合による結合性軌道 ϕ_b と，逆位相の混合による反結合性軌道 ϕ_a ができる（図 4.25）．次に，エチレン CH_2CH_2 の H 原子 1 個を CH_2 で置換し，π 型の重なりをする p 軌道 χ_3 を追加すると，C 原子 3 個の π 電子系アリル CH_2CHCH_2 ができる．エチレンの互いに直交する ϕ_a と ϕ_b が追加された χ_3 と相互作用すると考える．その結果生じる新しい軌道のうち，最も安定な ϕ_1 は，ϕ_b と χ_3 が χ_2 - χ_3 間で同位相で混合し，これに ϕ_a も χ_2 - χ_3 間で同位相になるように少し混合してできる．そのため χ_2 の寄与は大きくなり，χ_1 の寄与は小さくなる．同等性の原理より，χ_1 と χ_3 の寄与は等しいから，図 4.25 のようになる．最も不安定な軌道 ϕ_3 は，χ_2 - χ_3 間が逆位相になるように，ϕ_a が χ_3 と混合し，さらに ϕ_b も少し混じるため，χ_2 の寄与は大きく，χ_3 の寄与は小さくなる．中間の軌道 ϕ_2 は，χ_3 に対し，ϕ_a は同位相で，ϕ_b は逆位相で，両者が等量混合してできる（χ_3 の準位は ϕ_a, ϕ_b の準位の中央にある）ため，χ_2 の寄与は消える．アリルが奇交互炭化水素であることに気がつけば，すぐに ϕ_2 が NBMO であることがわかり，対形成の原理から，ϕ_1, ϕ_3 では χ_2 の寄与が最大であることがわかる．炭素原子間で符号が逆転しているところには節 ($\phi=0$) ができる．節の数は，一般に，エネルギーが高くなるほど増加する．鎖状共役系では，0 から一つずつ増す．環状共役系の節の数も 0 から始まるが，2 番目と 3 番目，4 番目と 5 番目というふうに，二つずつ縮重した準位になり，節の数は，0, 2, 4, 6 と 2 個ずつ増加する．

さらに，アリルの末端の H を CH_2 で置換し，p 軌道 χ_4 を追加すると 4 個の p 軌道からなる共役系のブタジエンができる．ブタジエンの ϕ_1 は，追加

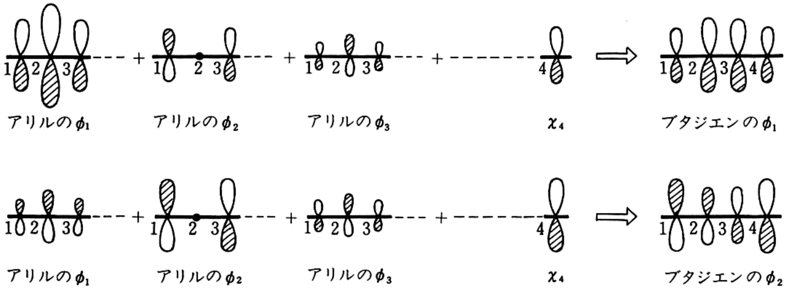


図 4.26　アリルからのブタジエンの π 軌道の組立て

された χ_4 に，アリルの ϕ_1〜ϕ_3 が，χ_3 - χ_4 間で同位相となるように混合してできる．このときのアリルの寄与は，$\phi_1 > \phi_2 > \phi_3$ となる．同等性の原理より，ブタジエンの ϕ_1 に対する χ_4 と χ_1，χ_3 と χ_2 の寄与はそれぞれ等しくなる．ブタジエンの ϕ_2 は，χ_4 にアリルの ϕ_1〜ϕ_3 が，ϕ_1 は逆位相で，ϕ_2 と ϕ_3 は同位相で混合してできる．混合の程度は，$\phi_2 > \phi_1 > \phi_3$ となる．ブタジエン

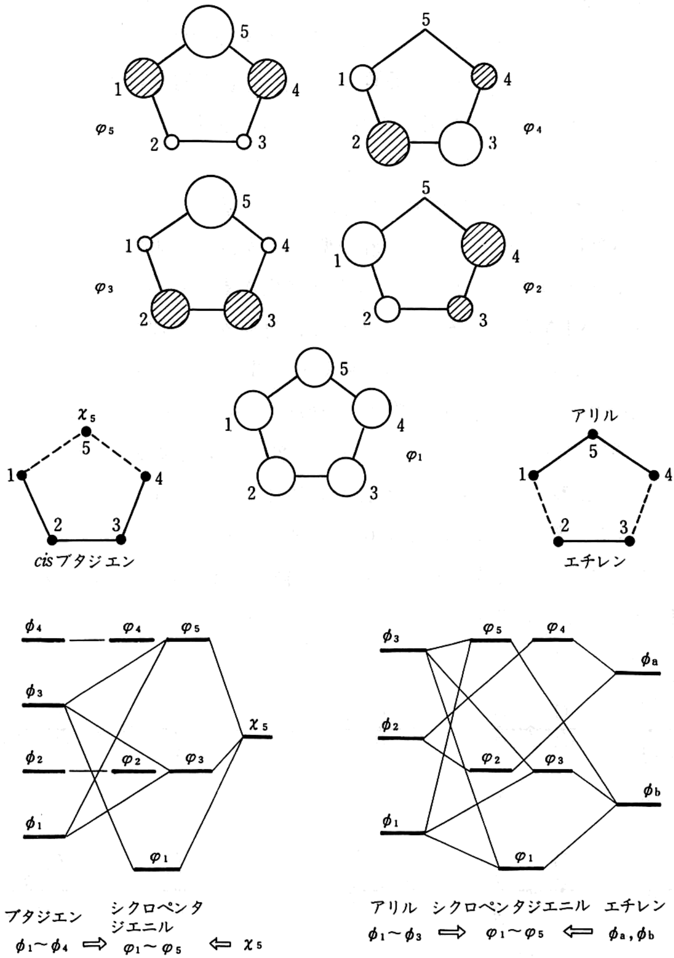


図 4.27　シクロペンタジエニルの π 軌道の組立て

の ϕ_3 と ϕ_4 も同様にして組み立てられる．

このようにして，より炭素原子数の多い π 電子共役系の MO も組み立てられる．炭素原子を 1 個ずつふやすのがめんどうなときは，エチレンやアリルなどに相当する部分をまとめて追加すればよい．また，共役系の鎖を伸ばすだけでなく，環を閉じるようにしてもよい．**環状共役系**の例として，次に，シクロペンタジエニル (C_5H_5) の π 軌道を組み立ててみよう．

C_5H_5 の π 電子系は，*cis* 型のブタジエンの π 電子系に 5 番目の p 軌道 χ_5 を追加して得られる．環状系の πMO の模式図は，横表示では重なって見にくいため，真上から見た縦表示を使う方がよい．χ_5 は，ブタジエンの ϕ_1 および ϕ_3 とだけ相互作用するから，ブタジエンの ϕ_2 と ϕ_4 はそのままシクロペンタジエニルの φ_2 と φ_4 になる．相互作用によってできる新しい軌道は，$\varphi_1, \varphi_3, \varphi_5$ であり，そのうち，φ_3 は φ_2 と，φ_5 は φ_4 と節の数が等しく，同じエネルギーをもつ．炭素骨格を，エチレン (2－3) とアリル (1－5－4) に分けて 1－2間と 3－4間の相互作用を考えても，シクロペンタジエニルの π MO が組み立てられる．このときには，エチレンの ϕ_a はアリルの ϕ_3, ϕ_1 とは対称性が合わないため互いに混合しない．また，エチレンの ϕ_b はアリルの ϕ_2 と混合しない[a]．

4.6 AH_n 型化合物

AH 型分子

この節では単純な水素化合物の分子軌道の成立ちについて検討する．最初に H_2 分子の H 原子 1 個を他の原子で置換した AH 型分子を取り上げる．水素化リチウム LiH はこの型の分子であり，

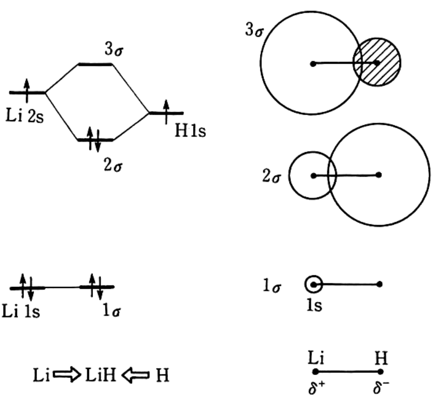


図 4.28

a) 今日では，π 電子系の MO 計算はパソコン等により，容易に行われる．ここで学んだ組立て法は，計算結果の定性的な予測と解釈に役立つ．

H 原子 $(1s)^1$ と Li 原子 $(1s)^2(2s)^1$ との相互作用により，$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^0$ の電子配置をとる（図 4.28）．Li 1s 軌道は H1s 軌道とエネルギー差が非常に大きいため，相互作用は無視できる．そのため，LiH 1σ 軌道はほぼ純粋に Li 1s 軌道よりなる．Li 2s と H1s はどちらも価電子軌道であり，大きな重なりをもって相互作用する．ここで H 原子よりも陽性が強い Li 原子の方が最小イオン化エネルギーが小さく，軌道エネルギーは Li 2s の方が H1s よりも高い（図 4.29）[a]．そのため，結合性軌道の 2σ の電子分布は H 原子の方に偏

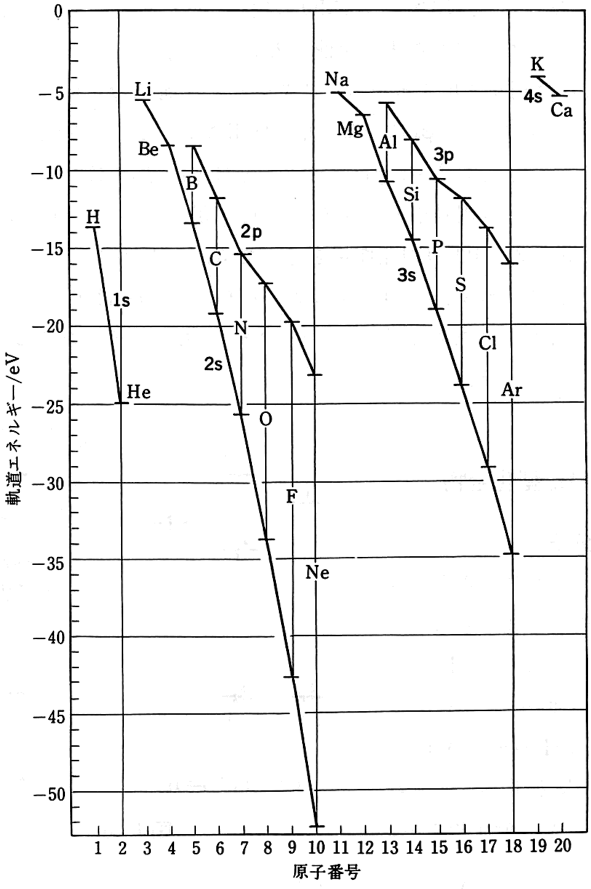


図 4.29　原子の価電子軌道のエネルギー

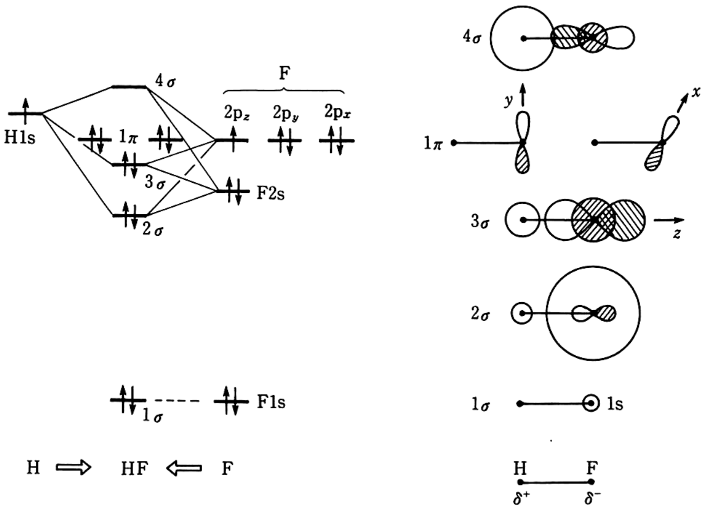


図 4.30　HF の分子軌道

る．反結合性軌道の 3σ はその逆に Li 2s 軌道の寄与が大きい．

フッ化水素分子 HF は，H(1s)^1 と F(1s)^2(2s)^2(2p)^5 から生じ，(1σ)^2(2σ)^2(3σ)^2(1π)^4 の電子配置になる（図 4.30）．結合方向を z 軸とする．HF の 1σ 軌道はほぼ純粋に F1s 軌道よりなる．F 原子の 2p$_x$ 軌道と 2p$_y$ 軌道は，H1s 軌道と重なりをもたないから，それぞれそのまま，HF の 1π 軌道（二重に縮重）になる．互いに直交する F2p$_z$ 軌道（高い方）と F2s 軌道（低い方）とが，H1s 軌道（相手）とそれぞれ重なりをもって相互作用し，2σ, 3σ, および，4σ 軌道を生じる．2 対 1 軌道間相互作用の原理より，これらの軌道の成分の位相関係と大小は，次のようになる．

$$(4\sigma) = 《\mathrm{H1s}》 - (\mathrm{F2s}) - (\mathrm{F2p}_z)$$
$$(3\sigma) = (\mathrm{H1s}) - (\mathrm{F2s}) + 《\mathrm{F2p}_z》$$
$$(2\sigma) = (\mathrm{H1s}) + 《\mathrm{F2s}》 + (\mathrm{F2p}_z)$$

ここで主成分は二重カッコで示し，位相関係は H1s 成分を基準にして ± で

a)　以下では，軌道エネルギーの高低を論じることが多い．価電子軌道の高低は図 4.29 を参照するとよい．より詳しくは表 3.10 が役に立つ．

示した．念のため，これらの式の意味を一つだけ述べておく．最も安定な軌道 (2σ) は，相手 (H1s) に対し，高い方 ($F2p_z$) も低い方 (F2s) もともに同位相で混合して生じ，最も低い F2s が主成分となっている．なお 2σ および 3σ 軌道において，H1s の成分は少ないため，電子分布は F 原子の方へ偏る．

AH_2 型分子

AH_2 型分子の代表例である H_2O 分子は，結合距離 $r_{OH}=0.958$ Å，結合角 ∠HOH＝104.5° の二等辺三角形の構造をもつ（図 4.31）．O 原子の原子軌道，O1s, O2s, $O2p_x$, $O2p_y$, $O2p_z$ と，2 個の H 原子 (A, B) の原子軌道 $H1s_A$, $H1s_B$，合わせて 7 個の AO 間の相互作用を考える．2 個の H 原子が同等であることに着目して，これらをまとめて扱う方針を採用する．すなわち，図 4.31 において y 軸の対称な位置に先に 2 個の H 原子を置き，これらの相互作用によって H_2分子に相当する軌道を作る．次に，z 軸に沿って O 原子を接近させて O と H_2 との相互作用を考え，H_2O 分子の MO を組み立てる．

$H1s_A$と $H1s_B$の同位相および逆位相の混合によって，H_2 の分子軌道に相当する結合性軌道 φ_b と反結合性軌道 φ_a が生じる．$O2p_x$ は $y-z$ 面に対して反対称であり，φ_a, φ_b はこの面に対して対称であるから，これらは相互作用しない．そのため，$O2p_x$ は単独で H_2O の MO となる．$O2p_y$ は，$x-z$ 面に対して反対称であるから，これと同じ対称性の φ_a とのみ相互作用する．その結果，φ_a' と φ_a'' が生じる．φ_a' は OH 原子間に強い結合性をもつ．φ_a'' はどの原子間についても反結合的であり，最もエネルギーの高い MO となる．O 原子の残る AO はどれも $x-z$ 面に対して対称的であり，同じ対称の φ_b と相互作用する．ただし，O1s は φ_b とのエネルギー差が並はずれて大きいため，ほぼ単独で MO を構成する．残る $O2p_z$（高い方）と O2s（低い方）は互いに直交し，どちらも φ_b（相手）と重なりをもつ．2 対 1 軌道間相互作用の原理によって，O2s を主成分とする O′2s, $O2p_z$ と φ_b の結合的相互作用による φ_b'，反結合的相互作用による φ''_b の 3 種の

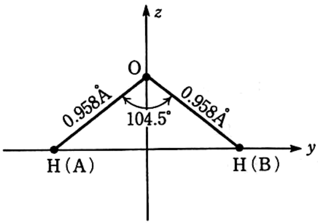


図 4.31　H_2O 分子

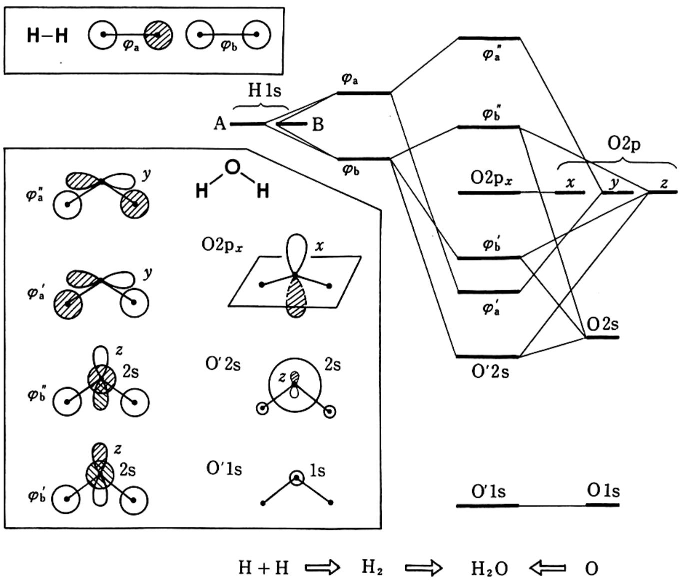


図 4.32　H_2O の分子軌道

MO が生じる.

以上の MO の中で，φ_b' と φ_a' のエネルギーの大小関係は，結合角 $\theta=\angle$HOH によって変り得る．$\theta=90°$ とすると，O2p$_z$, O2p$_y$ と 2 個の H1s との重なりは，図 4.11 (例 2) と同様に，45° の方向からの重なりとなるため，φ_b' と φ_a' のエネルギーは，ほぼ等しくなる．ただし，φ_b' には O2s 成分が含まれ，これが φ_b と反結合的になっているため，$\theta=90°$ でのエネルギーは φ_a' より少し高い．θ が 90° より大きくなると，H1s との重なりは，O2p$_y$ は増加し，O2p$_z$ は減少するから，$\theta=104.5°$ では，φ_a' の方がより結合性を増し，安定化する．θ が増すにつれ，φ_b' への φ_b の混入の程度は減少し，$\theta=180°$ の直線型構造では，φ_b' は純粋な O2p$_z$ 成分だけになる．O′2s は 2 個の H 原子間の弱い結合的相互作用が θ の増加につれゆるやかに減少し，やや不安定化する．O2p$_x$ と O′1s は θ に対し，ほとんど変化しない．以上より，結合角に対する MO のエネルギーの変化（Walsh ダイアグラム）は，図 4.33 に示す

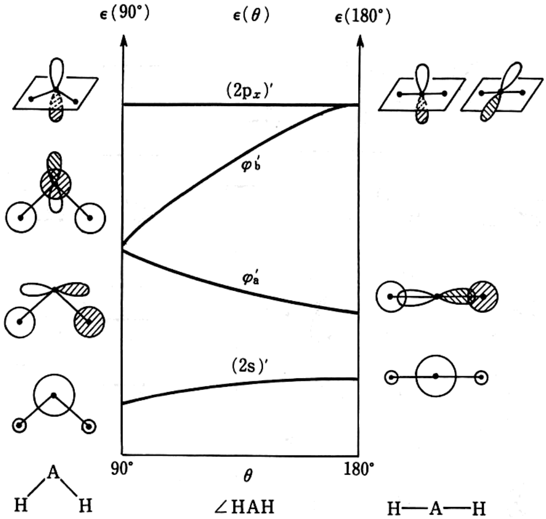


図 4.33　AH_2型分子の Walsh ダイアグラム

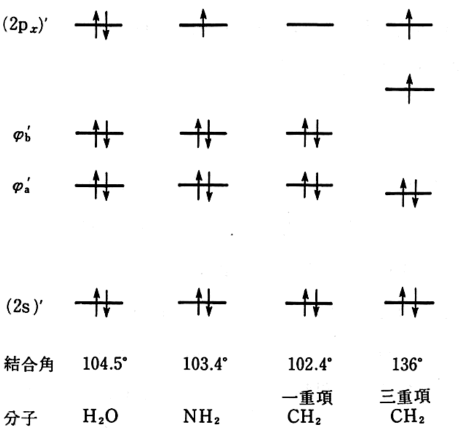


図 4.34　AH_2 型分子の結合角と価電子の配置

ようになる．

H_2O 分子の電子数は 10 であり，基底状態の電子配置は $(O'1s)^2(O'2s)^2(\varphi_a')^2(\varphi_b')^2(O2p_x)^2$ となる．全電子エネルギーは，φ_b' の急激な θ 依存性によって，直線型よりも屈曲型の方が下がる．これが H_2O 分子の屈曲構造の主要な原因である．

図 4.32 と図 4.33 は一般の AH_2 型分子にもほぼ同様に当てはめられる．アミノラジカル NH_2 は，$(2p_x)'$ の電子 1 個が減るだけであるから，H_2O 同様の屈曲構造となる．メチレンラジカル CH_2 には一重項と三重項（図 4.34）があるが，一重項は結合角 102.4° の屈曲型に，三重項はそれよりも直線型に近く，結合角は 136° になる．軌道エネルギーの総和と

して表わされる全電子エネルギーからは，一重項の方が安定と思われるが，実際には2個の不対電子をもつ三重項の方が少しエネルギーが低くなる．

AH_3 型分子

AH_3 型分子の例としては平面型 CH_3，三角錐型 NH_3 などがその代表例である．どちらの場合も，3個のH原子は正三角形の頂点に位置する．そこで，AH_3 のA原子を，正三角形HHHに垂直で中心を通る直線上に置いて，軌道間の相互作用を考える．まず，平面の場合は正三角形の中心にAが位置するから，∠HAHが120°の場合の AH_2 に，頂角を二等分する方向から3個目の原子が他の2個と同等の位置まで接近すると考えて，図4.32を参照する．次に，中心を通る垂線に沿ってAを移動させると三角錐型になる．このとき，AH結合距離は変わらないようにして，∠HAHを120°から小さい方へ変化させる．このようにして軌道間相互作用を考えると，図4.35が得られる[a]．Aの $2p_x$ と $2p_y$ をそれぞれ主成分に含む φ_x と φ_y は，AH_2 型の

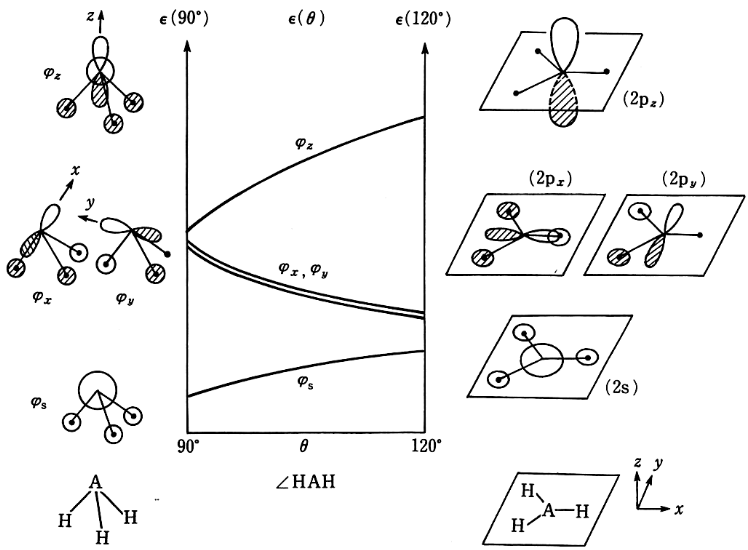


図4.35　AH_3 型分子の Walsh ダイアグラム

表 4.13　価電子数と結合角 ($\theta=\angle HAH$)

AH_2	スピン多重度	価電子数	$\theta/°$	AH_3	価電子数	$\theta/°$
BeH_2	1	4	180	BH_3	6	120
BH_2	2	5	131	CH_3^+	6	120
CH_2	1	6	102.4	CH_3	7	120
CH_2	3	6	136	SiH_3	7	113.5
SiH_2	1	6	92.1	GeH_3	7	115
NH_2	2	7	103.4	SnH_3	7	117
PH_2	2	7	91.5	NH_3^+	7	120
H_2O	1	8	104.5	CH_3^-	8	111
H_2S	1	8	92.2	NH_3	8	107.1
H_2Se	1	8	90.9	PH_3	8	93.5
H_2Te	1	8	88.5	AsH_3	8	91.8

φ_b' と φ_a' に対応する軌道であり，対称性の要請から縮重する[b]．φ_z と φ_s はそれぞれ $A2p_z$ と A2s を主成分に含む軌道である．

NH_3 分子の価電子数は 8 であり，φ_z 軌道まで電子が満たされる．φ_z 軌道がとくに強く平面からの変形により安定化するため，NH_3 は三角錐型となる．価電子数が 7 の CH_3 や NH_3^+ では，φ_x, φ_y 軌道の電子 4 個による平面化の効果が効いて，平面型になる．価電子数が 6 の CH_3^+ や BH_3 も平面型である．価電子数が 7 から 6 に減少すると，分子の形を平面に保つ力がより強くなる（たとえば，平面から曲げようとすると，CH_3^+ の方が CH_3 よりも硬い）．図 4.35 の Walsh ダイアグラムは，SiH_3, AsH_3 など，第 3 周期以降の元素の AH_3 型化合物にも適用される．種々の AH_2 および AH_3 型分子の結合角を表 4.13 に示す．

Walsh 則

価電子数の変化によって分子の幾何構造が大きく変る例は，ほかにも多くみられる．Walsh は第 2，第 3 周期の原子（A, B, C）と水素の化合物を中心

a)　H1s 軌道と A2p 軌道の重なり積分は，AH 間距離が一定ならば，p 軌道の対称軸と AH 結合軸との方向余弦の 2 乗に比例することを知っていると考察の助けになる．

b)　3 個の H 原子，あるいは，3 個の AH 結合が同等になるためには，このような二重縮重軌道が存在しなければならない．

表 4.14　Walsh 則

分　子	構造（価電子数 n，例）
H_2A	直線型（3～4, BeH_2），屈曲型（6～8, H_2O, H_2S）
AH_3	平面型（$n\leqq 6$, NH_3^+, CH_3），三角錐型（8, NH_3, PH_3）
HAB	直線型（$n\leqq 10$, HCN），屈曲型（10～14, HNO），直線型（16）
HAAH	直線型（$n\leqq 10$, HCCH），平面屈曲型（12, HNNH），非平面屈曲型（14, HOOH）
AB_2, ABC	直線型（$n\leqq 16$, CO_2, CS_2, OCS），屈曲型（17～20, NO_2, SO_2）
AB_3	平面型（$n\leqq 24$, BF_3），三角錐型（25, 26, NF_3, PCl_3）

にして，種々の化合物の原子価軌道のエネルギーと結合角の関係を調べ，基底状態の分子構造が表 4.14 に示すように，価電子数によって分類されるという規則を見出した．これを，**Walsh 則**という．Walsh 則は，等電子系列が類似の構造を示す例であり，Walsh ダイアグラムを利用すると，なぜそうなるかが，分子軌道の性質に基づいて説明される．

4.7　二原子分子

等核二原子分子

同種の原子からなる二原子分子を**等核二原子分子**という．軌道間相互作用は，エネルギー差が小さく重なりが大きいほど大きくなるから，まず，同種の原子軌道間の相互作用のみを考慮して，等核二原子分子の分子軌道を組み立てると，図 4.36 のようになる．位相の合う混合により，σ_s, σ_p, σ_d, π_p, π_d, δ_d などの結合性軌道が生じ，逆位相の混合によって，σ_s^*, σ_p^*, σ_d^*, π_p^*, π_d^*, δ_d^* などの反結合性軌道が生じる．これらの軌道に電子が配置された場合に，分子全体として結合ができるかどうか，また，結合の強さを推定する定性的尺度として，**結合の多重度** M を次式で定義する．

$$M=\{(\text{結合性軌道の電子数})-(\text{反結合性軌道の電子数})\}/2 \qquad (4.114)$$

こうすると，M は電子対結合の考え方による共有結合の多重度に相当する指標となる．

H_2　電子配置は $(\sigma 1s)^2$ であり，$M=1$ となるから，単結合の分子となる．

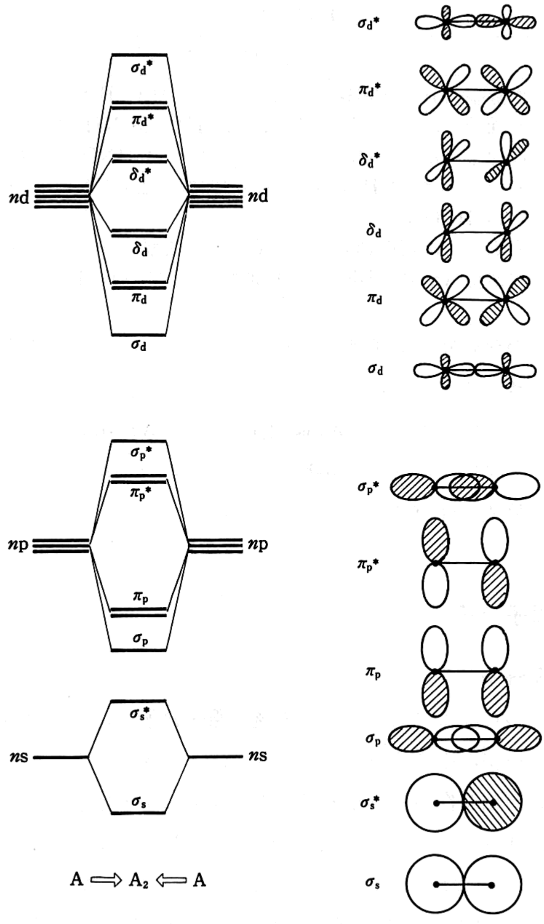


図 4.36　同種軌道間相互作用による等核二原子分子 A_2 の分子軌道の組立て

He_2　電子配置は $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$，結合の多重度は $M=2-2=0$ となる．$M=0$ の場合は正味の結合性が生じないため，安定な分子は形成されない．

Li_2　$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2$ の電子配置のうち，内殻の 1s 軌道の部分は He_2 の場合と同じであり，この部分からの結合の多重度への寄与は 0 となる．そのため，価電子の電子配置だけが問題となる．この場合は $(\sigma 2s)^2$ であり，H_2 の $(\sigma 1s)^2$ と同じく，$M=1$ を与える．一般に，I A 族の等核二原

子分子の価電子の配置は $(\sigma n\mathrm{s})^2$ となり．単結合で結ばれる．

Be_2 $(\sigma 1\mathrm{s})^2(\sigma^* 1\mathrm{s})^2$ を KK と書くと，電子配置は $\mathrm{KK}(\sigma 2\mathrm{s})^2(\sigma^* 2\mathrm{s})^2$ と表わされる．$M=0$ であり，He_2 と同様に安定な分子を形成しない．この事実から一般に II A 族の等核二原子分子はできないと予想される．しかし，結合は非常に弱いが，Mg_2, Ca_2 の分子は実在する．Ca_2 の解離エネルギー D_0 は，0.13 eV であり，H_2 分子の場合（4.478 eV）のわずか 3% に過ぎない[a)]．

B_2 図 4.36 からの予想に反し，σ2p よりも π2p に先に電子が入り，図 4.37，表 4.15 に示す電子配置となる．このように，B_2 分子の基底状態は，縮重した π 軌道が HOMO となるため，Hund の規則を反映して三重項状態になる．そのため，B_2 分子は O_2 分子とともに常磁性を示す．

C_2 この場合も σ2p より π2p に先に電子が入り，π 軌道が HOMO になる．C_2 分子の結合の多重度は 2 であり，二重結合しているとみなされる．解離エネルギーは単結合に相当する B_2分子の場合のほぼ 2 倍であり，平衡核間距離は C_2 の方が短い．

N_2 精密な分子軌道計算によると，π2p は σ2p よりもほんの少し高エネルギーに位置し，π2p が HOMO になる．光電子分光法などの実験からは，最小エネルギーのイオン化は，σ2p の電子を取り去る過程に相当することがわかっている．結合の多重度は 3 で，三重結合とみなされる．解離エネルギーは B_2 分子の 3 倍よりも少し大きく，等核二原子分子の中で最大である．

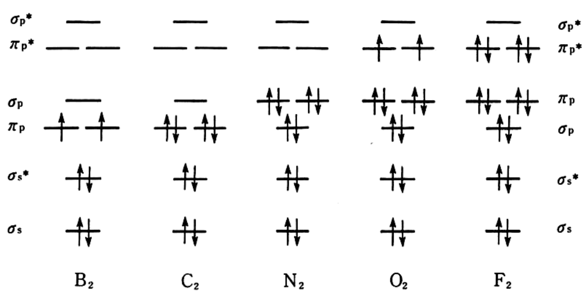


図 4.37 B_2～F_2の電子配置

a) $M=0$ の分子の成因は，まだ完全には解明されていない．軌道の混成の効果が重要であり，また，内殻軌道の変形効果も無視できない．

表 4.15　等核二原子分子

分　子	原子価電子の配置 σ_s	σ_s^*	σ_p	π_p	π_p^*	σ_p^*	結合の多重度	解離エネルギー D_0/eV	核間距離 R/Å
H_2	2						1	4.4781	0.74144
He_2	2	2					0		
Li_2	2						1	1.046	2.6729
Be_2	2	2					0		
B_2	2	2		2			1	3.02	1.590
C_2	2	2		4			2	6.21	1.2425
N_2	2	2	2	4			3	9.759	1.0977
O_2	2	2	2	4	2		2	5.116	1.2075
F_2	2	2	2	4	4		1	1.602	1.4119
Ne_2	2	2	2	4	4	2	0	0.0036	3.09
Na_2	2						1	0.73	3.079
Mg_2	2	2					0	0.0501	3.891
Si_2	2	2	2	2			2	3.21	2.246
P_2	2	2	2	4			3	5.033	1.8934
S_2	2	2	2	4	2		2	4.3693	1.8892
Cl_2	2	2	2	4	4		1	2.4794	1.988
Ar_2	2	2	2	4	4	2	0	0.0104	3.76
K_2	2						1	0.514	3.9051
Ca_2	2	2					0	0.13	4.2773
Br_2	2	2	2	4	4		1	1.9707	2.2811
Kr_2	2	2	2	4	4	2	0	0.0160	4.007
I_2	2	2	2	4	4		1	1.5424	2.666
Xe_2	2	2	2	4	4	2	0	0.0230	4.362

表 4.16　等核二原子分子イオン

分　子イオン	原子価電子の配置 σ_s	σ_s^*	σ_p	π_p	π_p^*	σ_p^*	結合の多重度	解離エネルギー D_0/eV	核間距離 R/Å
H_2^+	1						0.5	2.648	1.060
He_2^+	2	1					0.5	2.365	1.081
N_2^+	2	2	1	4			2.5	8.71	1.1164
O_2^+	2	2	2	4	1		2.5	6.663	1.1164
Ar_2^+	2	2	2	4	4	1	0.5	1.33	2.48
Kr_2^+	2	2	2	4	4	1	0.5	1.15	2.79
Xe_2^+	2	2	2	4	4	1	0.5	1.03	3.17

O_2 反結合性の π 軌道に電子が入るため，結合の多重度は N_2 分子よりも1だけ減少し，二重結合になる．B_2 と同様に三重項となり，常磁性を示す．

F_2 反結合性軌道にさらに2個の電子が追加されて，O_2 分子よりも結合の多重度が1だけ減少し，単結合になる．

Ne_2 結合の多重度は0になり，化学結合とよぶべき結合は生じない．

第3周期以降の等核二原子分子は，同族元素の第2周期の場合の電子配置と似ているものが多く，結合の多重度も一致する．周期表の下に行くに従い，解離エネルギーは低下し，平衡核間距離は長くなる．ただし，0族とII A族の場合は例外で，周期表の下に行くに従い，解離エネルギーが大きくなる．したがって Ar_2, Kr_2, Xe_2 および Mg_2, Ca_2 などの二原子分子は，通常の電子対結合とはまったく異なる弱い力で結ばれてできていて，**van der Waals 分子**とよばれる．

表4.15，図4.37の電子配置が生じる理由を検討しよう．そのために，図4.36に戻って考える．ns, np, nd のエネルギーの大小関係は一般に $n\mathrm{s} < n\mathrm{p} < n\mathrm{d}$ である．軌道間の重なりを比べると，σ_p 型 $>$ π_p 型，σ_d 型 $>$ π_d 型 $>$ δ_d 型となる傾向がある．そのため，図4.36のようになる．ただし，ns と np のエネルギー差が小さいときには相互に混合する効果が現われる．また，$(n+1)$s, $(n+1)$p と nd の準位が接近したり交錯したりする遷移金属元素の場合は，さらに問題は複雑になる．このことを念頭において，原子の価電子軌道のエネルギー準位を示した図4.29を見ると，OとFではs-p間のエネルギー差が大であるから，図4.36の予想通りになり，BとCではs-p間の相互作用が重大になることがわかる．s-p間の相互作用は，対称性の等しいものどうしの間で起こる．低い方の σ_s には高い方の σ_p が同位相で少し混合し，結合性を高める（図4.38）．同時に，σ_p には σ_s が逆位相で原子間の重なりを弱めるように混合し，結合性が低下する．反結合性軌道どうしの混合は，低い方の σ_s^* に高い方の σ_p^* が反結合性を減らすように少し混合し，その逆に，σ_p^* には σ_s^* が反結合性を増すように混合する．その結果，独立に軌道間相互作用を考慮した場合（図4.36）と比べて，σ_s と σ_s^* は安定化して低くなり，σ_p と σ_p^* は不安定化して高くなる．これらの変化のうち，もとの順序に影響を与えるのは σ_p の不安定化だけである．N_2 分子の場合には，σ_p と π_p

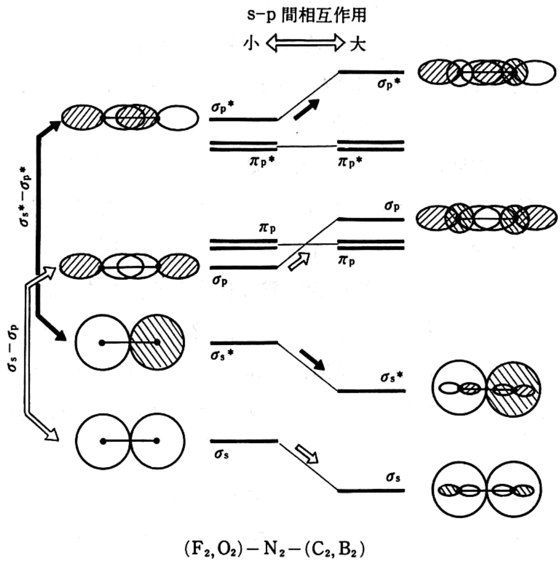


図 4.38　s-p 間相互作用による価電子準位の変化

とがほぼ同じエネルギーになり，より s-p 間の相互作用が強い B_2, C_2 の場合には，π_p よりも σ_p の方が高くなる．その結果，B_2, C_2 では，σ_p よりも π_p に先に電子が収容される．

等核二原子分子イオン

等核二原子分子イオンの分子軌道および電子配置は，電子数を加減するだけで，等核二原子分子と同様に議論される．表 4.16 に，表 4.15 と比べて興味深い二原子分子イオンの例を示した．N_2 から $N_2{}^+$ へ移行すると，結合性軌道の電子が 1 個失われるため，解離エネルギーは減少し，平衡核間距離は伸びる．H_2 と $H_2{}^+$ の関係もこれと同様である．一方，O_2 から $O_2{}^+$ へ移行すると，反結合性軌道の電子が 1 個失われるため，相対的に結合力が増加し，解離エネルギーの増大と，核間距離の減少がもたらされる．実在しないか，実在するとしても結合の弱い希ガスの二原子系とそのイオンの関係は，とくに，興味深い．He_2 は存在しないが，$He_2{}^+$ は実在し，その解離エネルギーと

核間距離は，H_2^+ の場合とよく似ている．

異核二原子分子

異核二原子分子の例としてすでにAH型分子（LiH, HF）を取り扱った．ここでは，CO, NO などを取り上げる．陰性の強い原子をA，弱い原子をBとして，軌道間相互作用を検討すると，図4.39が得られる．

CO　N_2 と等電子数（14個）の分子であり，図4.39において，1σ から 5σ まで電子が入り，5σ 軌道が HOMO になる．$3\sigma, 4\sigma$ および 1π の電子は陰性の強い O 原子（図の A）の方へ偏る．ところが，HOMO である 5σ の電子分布は，むしろ陰性の弱い C 原子（図の B）の方へ偏り，結合軸方向の遠方に大きく張出している．これは，CO 分子が電子配置の良く似ている N_2 分子

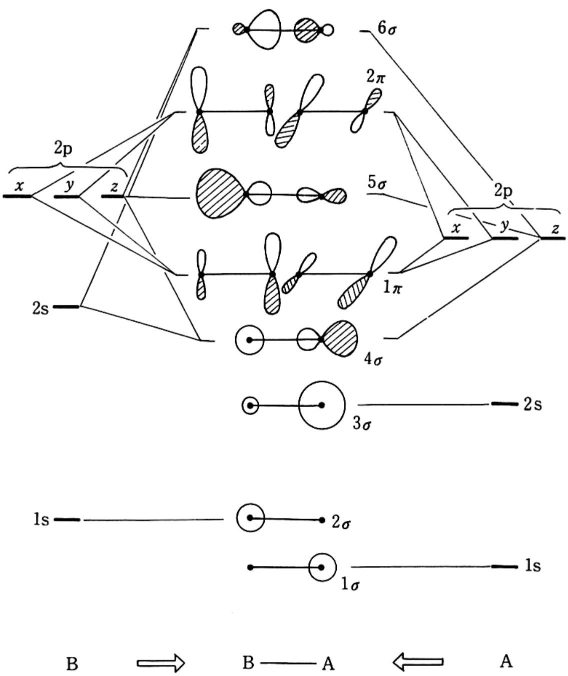


図4.39　第二周期異核二原子分子の分子軌道

表 4.17　異核二原子分子

分子（イオン）	原子価電子の配置 3σ	4σ (*)	1π	5σ	2π (*)	6σ (*)	価電子数	結合の多重度	解離エネルギー D_0/eV	核間距離 R/Å
CN	2	2	4	1			9	2.5	7.76	1.172
CO	2	2	4	2			10	3	11.09	1.128
CO^+	2	2	4	1			9	2.5	8.34	1.115
NO	2	2	4	2	1		11	2.5	6.50	1.151

＊印は反結合性軌道.

と根本的に異なる性質を示す理由となる[a]．また，この 5σ 軌道の電子分布が，電気陰性度の違いによって生じると予想される結合の極性（$C^{\delta+}$-$O^{\delta-}$）とは逆向きに大きく偏っているため，CO 分子の電気双極子モーメントは非常に小さくなり，C 原子側がわずかに負の極性を示す．

NO　CO より価電子数が 1 個増加し，反結合性の 2π 軌道に不対電子が 1 個入るため，常磁性を示す．2π 軌道の電子分布は陰性の弱い N 原子（図 4.39 の B）の方に大きく偏っているため，分子の極性は N 原子の方が負になる．結合の多重度は，CO 分子が N_2 と同じ三重結合に相当するのに対して，NO では $\frac{1}{2}$ 減少し，2.5 になる．解離エネルギーは，電子数が等しく結合の多重度も同じ O_2^+ とほぼ等しい（表 4.17 および表 4.16 参照）．

CN　CO^+ と同じ電子配置になる．外側への広がりの大きい 5σ 軌道に不対電子をもつため，きわめて反応性に富む．結合の多重度は，NO, O_2^+（価電子数 11），CO^+, N_2^+（価電子数 9）と同じ 2.5 であるが，解離エネルギーは等電子配置の CO^+ に最も近い．

以上，二原子の系について調べた結果から，等電子数の系列に属するもの，あるいは，価電子数の等しいものは，電子配置，結合の多重度，解離エネルギー，平衡核間距離などがよく似ていることがわかった．しかし，等電子の N_2 と CO に代表されるように，反応性はそれぞれの分子によって大いに異なる．

a)　CO は，遷移金属（M）と反応して，$M(CO)_n$ の型の配位化合物を作る．$Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$ などがそれで，一般に，**遷移金属カルボニル**とよばれる．

4.8 反 応 性

電子配置と反応性

化学種 A と B の反応により，新しい化学種 AB ができる仕組みを調べてみよう．軌道エネルギーがそれぞれ α_A, α_B($\alpha_A \geqq \alpha_B$) の一対の軌道間に相互作用があると，それによって生じる新しい軌道のエネルギー ϵ_a, ϵ_b($\epsilon_a > \epsilon_b$) は，一般に，高い方はもとの高い方よりも不安定化し ($\epsilon_a = \alpha_A + \Delta_a$)，低い方はもとの低い方よりも安定化する ($\epsilon_b = \alpha_B - \Delta_b$)．その変化量は，単純 Hückel 法を採用すると，互いに等しい ($\Delta_a = \Delta_b = \Delta > 0$)．ここで，この相互作用による全体の電子エネルギー（式 (4.19) 参照）の変化 $\delta\varepsilon$ を調べる．ε は軌道エネルギーの総和で与えられるから，$\delta\varepsilon$ は α_A, α_B, Δ および各軌道の電子占有数によって決まる．相互作用後の AB の状態の電子配置として，最も安定な場合を考えると，状況は図 4.40 のように分類され，それぞれの $\delta\varepsilon$ は図中に示したようになる．ここで，$\delta\alpha = \alpha_A - \alpha_B$($\alpha_A \geqq \alpha_B$ より $\delta\alpha \geqq 0$) とおいた．

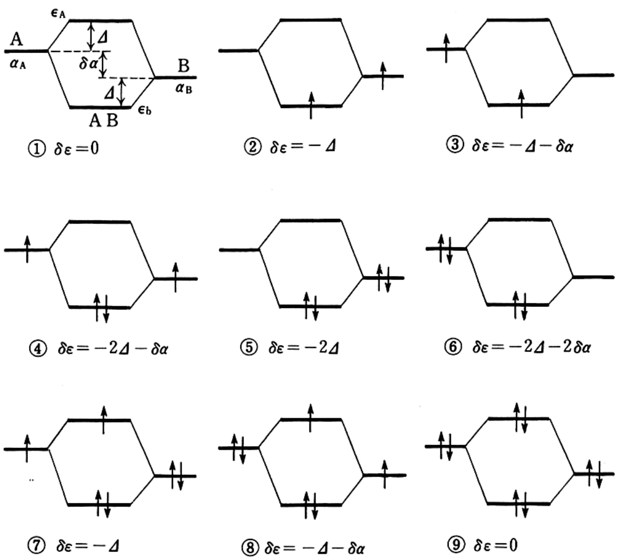


図 4.40 軌道間相互作用によるエネルギー変化と電子配置

AとBから，ABができるためには，AB間に結合ができなければならない．結合性軌道と反結合性軌道の電子占有数の差が，結合生成の判定条件になる．図中の$\delta\varepsilon$の式の$-\varDelta$の係数が，これに相当する．①と⑨では，AB間に結合が生じないため，反応は起こらない．反応前の電子配置を空軌道，不対電子，電子対に分けて，結果を整理すると次のようになる．

（i）　空軌道どうしは反応しない（①）．

（ii）　電子対どうしは反応しない（⑨）．

（iii）　電子対と空軌道は反応し得る（⑤⑥）．

（iv）　不対電子は相手を選ばず反応する（②③④⑦⑧）．

不対電子をもつ化学種は**遊離基**または**ラジカル**とよばれ，他の化学種と出合うと相手によらず直ちに反応して新しい化学種に変ることが多い．このように反応しやすい物質は変化しやすいため，**化学的に不安定**であるといわれる．ただし，他のものとの相互作用が起こらないようにすると，遊離基は安定に存在し，種々の分光法によって観測される[a]．化学種が単独で変化せずに存在するときは，**物理的に安定**であるといわれる．

反応の仕組みは次の4種類に大別される．

（1）　<u>不対電子間の反応</u>（④，例：$H+H \rightarrow H_2$）

（2）　<u>不対電子と空軌道の反応</u>（②③，例：$H+H^+ \rightarrow H_2^+$）

（3）　<u>不対電子と電子対の反応</u>（⑦⑧，例：$He^+ + He \rightarrow He_2^+$）

（4）　<u>電子対と空軌道の反応</u>（⑤⑥，例：$H^- + H^+ \rightarrow H_2$）

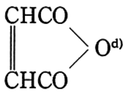
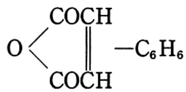
(1)と(4)の型の反応では，生成物が不対電子をもたないため，反応が完結することが多い．これに対して，(2)と(3)の型の反応では，生成物が不対電子をもつため，反応がさらに進行することが多い[b]．(1)の型の反応は，Lewisの電子対結合（共有結合）に対応し，4.4節で多くの例を学んだ．(4)

---

a)　遊離基は，分子の**熱分解**，**光分解**，**放射線分解**やイオン化過程などに伴い，分解生成物として得られることが多い．他の化学種とほとんど出合わない宇宙空間では，種々の遊離基が存在し，固有の光や電波を発している．実験室で遊離基を作り出すには，真空や低温の条件が必要とされることが多い．

b)　H_2とBr_2の混合系に，紫外線が当たるなどして，H原子またはBr原子ができると，$Br+H_2 \rightarrow HBr+H$および$H+Br_2 \rightarrow HBr+Br$の反応過程により，連鎖的に反応が進行し，$H_2+Br_2 \rightarrow 2HBr$となる反応が急速に進む．このような反応を**連鎖反応**という．連鎖反応が停止するためには，(1)の型の反応が起こらなければならない．H_2やBr_2の濃度と比べて，HやBrがきわめて少ないときには，連鎖反応は止まらずに進行する．

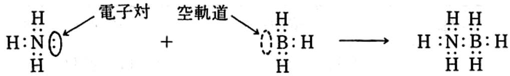
表 4.18 電子供与体，電子受容体とその化合物（錯体）

電子受容体	電子供与体	化合物（錯体）
BH_3[a]	NH_3	$H_3B—NH_3$
BH_3	$N(CH_3)_3$	$H_3B—N(CH_3)_3$
BH_3	CO	$H_3B—CO$
BF_3	NH_3	$F_3B—NH_3$
BF_3	$N(CH_3)_3$	$F_3B—N(CH_3)_3$
BF_3	$O(CH_3)_2$	$F_3B—O(CH_3)_2$
$BeCl_2$	$O(C_2H_5)_2$	$Cl_2Be[O(C_2H_5)_2]_2$
$AlCl_3$	NH_3	$Cl_3Al—NH_3$
I_2	C_6H_6	$I_2—C_6H_6$
I_2	NH_3	$I_2—NH_3$
I_2	$N(CH_3)_3$	$I_2—N(CH_3)_3$
TCNE[b]	C_6H_6	$TCNE—C_6H_6$
$SnCl_4$	$C_{10}H_8$[c]	$SnCl_4—C_{10}H_8$
	C_6H_6	

a) BH_3, $AlCl_3$ の B 原子，Al 原子の周囲には価電子が 6 個しかなく，希ガス原子の電子配置と比べて不足している．このような分子を**電子不足分子**という．電子不足分子は一般に電子受容体としての働きが強い．
b) テトラシアノエチレン（図 4.46）．
c) ナフタレン（図 4.24）．
d) 無水マレイン酸（図 4.46）．

の型の反応は，共有電子対が結合を作る原子の一方だけから提供されることもあると指摘した Perkin（1921 年）の考えに相当する．金属原子に対する**配位結合**や**供与結合**とよばれる結合の形成もこの型に含まれる．電子対と空軌道の反応では，結合の生成に伴い電子対が相手の空軌道と共有されるようになるため，電子対から空軌道へ電子分布の移動が起こる．電荷の移動を伴う反応過程を一般に**電荷移動**という．電荷移動によって生じる化合物は，**電荷移動化合物**とよばれる[a]．たとえば NH_3 と BF_3 から $H_3N\text{-}BF_3$ ができる．この反応はともに AH_3 型の分子である NH_3 と BH_3 の相互作用を考えるとわかりやすい．NH_3 の電子対と BH_3 の空軌道（どちらも図 4.35 の φ_z 軌道に相当する）との相互作用により，エタン C_2H_6 と等電子的で形もよく似た分子ができる．Lewis 構造式を用いると，この反応は次のように書かれる．

a) できる結合が比較的弱いものは，**電荷移動錯体**ともよばれる（6 章参照）．



Lewis（1923年）は，相手に電子対を与えるものを**電子供与体**，相手から電子対を受け取るものを**電子受容体**とよび，電子対の授受による酸・塩基（**Lewis 酸・Lewis 塩基**）理論を提出した[a]．上の例では，NH_3 が電子供与体（Lewis 塩基），BH_3, BF_3 が電子受容体（Lewis 酸）である．

HOMO-LUMO 相互作用とフロンティアオービタル

すでに学んだように，軌道間の相互作用は相互のエネルギー差が小さく，重なりが大きいほど大きい．二つの要素のうち，軌道間のエネルギー差は，不対電子をもたない通常の分子間の反応において，とくに重要な意味をもつ．その理由は，基底状態の閉殻分子どうしを比べる限り，最低空軌道（LUMO）はつねに最高被占軌道（HOMO）よりもエネルギーが高いことによる[b]．そのため，電子対と空軌道の相互作用による反応は次の原理に支配される．

［電荷移動相互作用の原理］

（i）　相手への電子供与は，HOMO において最も起こりやすい．

（ii）　相手からの電子受容は，LUMO において最も起こりやすい．

（iii）　HOMO が高い（イオン化エネルギーが小さい）ほど，相手に電子を供与しようとする性質（**電子供与性**）が強くなる．

（iv）　LUMO が低い（電子親和力が大きい）ほど，相手から電子を受け取ろうとする性質（**電子受容性**）が強くなる．

（v）　LUMO が高く，HOMO が低いほど，相手との電子授受を起こしにくくなる．

このように，不対電子をもたない基底状態の分子間では，エネルギー差が

---

a）　プロトン（H^+）の供与体を酸，受容体を塩基とする考え（Brønsted と Lowry が 1923 年に独立に提案）よりも一般的である．電子供与体・電子受容体という用語は，電子対に限らず，電子の授受がある場合に広く用いられる（表 4.18）．

b）　大多数の閉殻分子について，電子親和力 A は 4 eV 以下であり，イオン化エネルギー I は 6 eV 以上である．例外的な分子を含めても，$A<5\text{ eV}<I$ の関係がある．A が大きいほど LUMO が低く，I が小さいほど HOMO が高いから，任意の分子間で比較しても，LUMO は HOMO よりつねに高い．

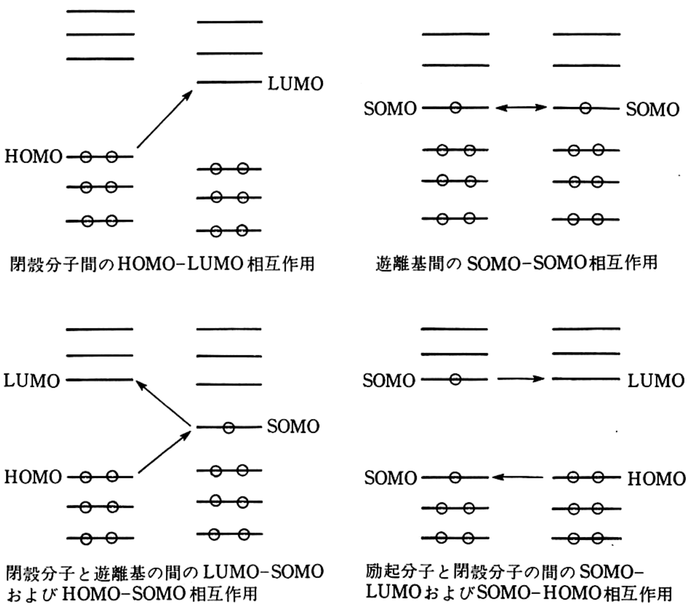


図 4.41 フロンティア軌道間の相互作用

最小の HOMO-LUMO 相互作用が重要である．不対電子をもつ分子の場合には，不対電子をもつ軌道（半占軌道，SOMO）が HOMO, LUMO を兼ねる．遊離基の反応性が高い理由は，不対電子をもつことにもよるが，相手とのエネルギー差が，HOMO-LUMO 相互作用よりも，一般に，はるかに小さくなることにもよる．以上の議論から明らかなように，HOMO, LUMO および SOMO が，反応において主役を演じることが多い．そこで，これらを他の脇役の軌道と区別して，**フロンティア軌道**（frontier orbital）とよぶ[a]．

軌道の広がりと反応性

軌道間相互作用を支配するもう一つの要素である重なりの効果も，反応性

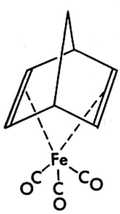
a）福井謙一博士は，フロンティア軌道の役割に注目して化学反応の量子論を発展させ，1981 年，R. Hoffmann とともに Nobel 化学賞を受賞した．

と重要なかかわりをもつ．反応する相手の軌道との重なりは，分子の外側の空間領域（エクステリア領域）[a]に，その軌道が高い分布をもって広がるほど大きくなる．NH_3, CO など，電子供与体となって配位結合を作りやすい分子には，エクステリア領域に高い電子密度をもつ軌道が存在する．NH_3では図 4.35 の φ_z 軌道，CO では図 4.39 の 5σ 軌道がこれに該当する．これらは，Lewis 構造式の非共有電子対，$:NH_3$, $:C^-\equiv O^+$, に相当し，分子の外側へ大きく広がる電子分布をもつ．ノルボルナジエン C_7H_8，シクロペンタジエニルアニオン $C_5H_5^-$，ベンゼンなどの π 軌道は，エクステリア領域の電子密度が高く，π 電子供与体として働いて，興味深い錯体を与える（図 4.42）．フェロセンとジベンゼンクロムは，2 個の環状 π 電子系に，金属原子がはさまれており，**サンドイッチ化合物**とよばれる．

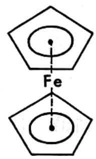
HOMO や LUMO が分子中に広く分布するベンゼン，ナフタレンなどの共役系分子では，電子分布が高い原子上で置換反応が起こりやすい．福井ら（1952 年）は，フロンティア軌道の電子密度と置換反応位置の間に密接な関係があることを見出した．置換反応を次の三つに分類し，そのそれぞれについて，**フロンティア電子密度** f_r を下に示す式で導入すると，実験事実が非常によく説明された．

（1）　**求電子置換反応**（試薬が電子受容体であり，HOMO を攻撃する反応）

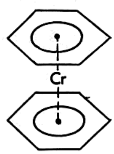
$$f_r^{(E)} = 2(C_{HOMO,r})^2 \tag{4.115}$$



$C_7H_8Fe(CO)_3$
ノルボルナジエン錯体



$Fe(C_5H_5)_2$
フェロセン



$Cr(C_6H_6)_2$
ジベンゼンクロム

図 4.42　π 電子錯体

a）　分子どうしを近づけると互いに反発しあう．これは分子に一定の大きさがあることによる．Pauling は，分子中の各原子に固有の半径（van der Waals 半径）を定め，分子の大きさと外形を見積る方法を提案した（p. 262〜263 参照）．この半径を用いて構成される分子の表面を，van der Waals 面という．これによって，分子の内側と外側の領域が区別される．

（2） **求核置換反応**（試薬が電子供与体であり，LUMO を攻撃する反応）

$$f_r^{(N)} = 2(C_{LUMO,r})^2 \qquad (4.116)$$

（3） **遊離基反応**（試薬が遊離基であり，HOMO および LUMO を攻撃する反応）

$$f_r^{(R)} = (C_{HOMO,r})^2 + (C_{LUMO,r})^2 \qquad (4.117)$$

ここで，$C_{HOMO,r}$ と $C_{LUMO,r}$ はそれぞれ HOMO と LUMO の係数であり，添字 r は攻撃の対象となる原子（原子軌道）を表わす．一例をあげると，NO_2^+ の攻撃によるナフタレンの求電子置換反応は，ほとんど α 位に起こることが知られている．単純 HMO 法を利用して HOMO の係数より $f_r^{(E)}$ を求めると，図 4.43 のように，α 位の方が β 位よりはるかに大きくなり，実験とよく合う．

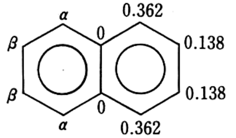


図 4.43　ナフタレンのフロンティア電子密度 $f_r^{(E)}$

希ガス原子の反応性

基底状態の希ガス原子は次の 3 条件により，きわめて反応性が低い．

（i） 不対電子がない．

（ii） HOMO が低過ぎる（イオン化エネルギーが大き過ぎ，電子供与性が低い）．

（iii） LUMO が高過ぎる（電子親和力が小さ過ぎ，電子受容性がない）．

ただし，条件の一部が緩和されると反応する．希ガス原子のイオン化エネルギーは一般に大きいが，He, Ne, Ar の順に減少し，Kr では 14 eV に，Xe では 12 eV になるため，条件の（ii）が崩れる．実際，Bartlett（1962 年）は Xe と PtF_6 から $XePtF_6$ を合成し，Classen（1962 年）らは Xe と F_2 との熱反応から XeF_4 を合成した．このほか，XeF_2, XeF_6, XeO_3, XeO_4 など種々の化合物が知られている[a]．また，希ガス原子のイオンや励起原子（He*, Ne*, Ar*, Xe*）は，次のように反応する．

（a） $He^+ + He \rightarrow He_2^+$,　$He^+ + H \rightarrow (HeH)^+$,　$He^+ + N_2 \rightarrow He + N_2^+$

a）Xe は I^- と等電子であるため，Xe の化合物の構造は，直線型の I_3^-, ICl_2^-，三角錐型の IO_3^-, ClO_3^-，正四面体型の IO_4^-, ClO_4^- と関連づけて議論される．

(b)　$Xe^* + Xe \rightarrow (Xe_2)^*$,　$Ar^* + F \rightarrow (ArF)^*$,　$Kr^* + Cl \rightarrow (KrCl)^*$

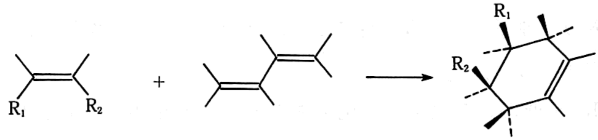
(c)　$He^* + Ar \rightarrow He + Ar^+ + e^-$,　$Ar^* + NH_3 \rightarrow Ar + NH_3^+ + e^-$

(b) の反応生成物は，**励起二量体（エキシマー）**とよばれ，レーザー発振（6章 p. 313～314 参照）に利用されている．(c) の反応は，Penning（1927 年）が希ガスの放電を調べているときに見出した型のイオン化反応であり，**Penning イオン化**とよばれる．この種のイオン化反応は，宇宙空間や上層大気でのエネルギーや電子の移動反応として重要である．また，Penning イオン化で放出される電子を分析することにより，分子の外側の電子分布が調べられる（5 章 p. 288～290 参照）．

Diels-Alder 反応

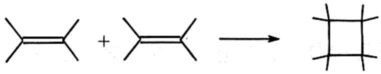
オレフィンとジエンの付加反応を一般に **Diels-Alder 反応**という[a]．その代表例は，エチレンとブタジエンからシクロヘキセンを生成する反応であり，置換基 R_1, R_2 があるときには，立体構造が保持されたまま，次の (a) のように反応が進む．

(a)



(R_1, R_2は置換基)

(b)



これと対照的な反応 (b) は，エチレンの二量化によるシクロブタンの生成反応であり，反応 (a) と比べてはるかに高温を必要とし，立体構造が保持された生成物は得られない．

反応 (a) の仕組みを探るために，まず，エチレンとブタジエンの HOMO-LUMO 相互作用を考えよう．図 4. 44 のように (A) 型 (B) 型の 2 組の HOMO-LUMO 相互作用が考えられる．単純 Hückel　MO 法によると，HOMO と LUMO のエネルギー差は (A) (B) どちらの組も等しい．いずれ

a)　一般式 C_nH_{2n} で表わされ，二重結合を一つもつ不飽和炭化水素をオレフィンという．二重結合を二つもつ不飽和炭化水素をジエンといい，ブタジエンがその典型である．これらの間に付加反応が生じることを，Diels と Alder (1928 年) が発見したので，このようによばれる．

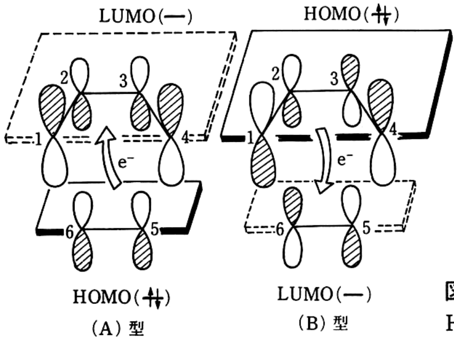


図 4.44　Diels-Alder 反応における HOMO-LUMO 相互作用

の場合にも，エチレンのC原子5,6とブタジエンの末端のC原子1,4との間に位相の合う混合が行われ，1-6および4-5間に新しいC-C結合が生じる．その際に，HOMOからLUMOへと電子分布が少し移動し，もとの分子骨格の結合の強さも変化する．(A) 型の場合，HOMOの電子分布の減少により，5-6間の結合性が低下し，LUMOへの電子分布の“流入”によって，逆位相の関係にある1-2間と3-4間の結合性が低下し，同位相の関係にある2-3間の結合性が強化される．(B) 型の場合は，電子を与えるHOMOにおいて同位相の1-2間と3-4間の結合性が減少し，逆位相の2-3間は反結合性が低下するため相対的に結合性が増加する．同時に，電子を受取るエチレン部分のLUMOでは，5-6間が逆位相であり，結合性が減少する．(A) (B) の効果は定性的に同じであり，互いに強め合う．その結果，図4.45に示すように，結合性の増加と減少が一つおきに起こって結合の組換えが円滑に進行し，環状骨格の6員環が無理なく形成される．このような仕組みにより，置換基があったとしても，その立体的配置はそのまま保たれる[a]．

一般の Diels-Alder 反応では，ジエンが電子供与体 (HOMO) として働き，**ジエノフィル** (オレフィン) が電子受容体 (LUMO) として働くことが多く，この逆はまれである．その原因としては，電子分布の微妙な相違が考えられる．一般的にいって，結合性軌道の電子分布は結合の中央部に集中的に局在し，反結合性軌道の電子分布は結合の両端の外側の領域に分かれて偏

a)　オレフィンの R_1, R_2 が二重結合に対し，反応式 (a) のように同じ位置にあったとすると，生成物の6員環に対しても，同じ側に現われる．

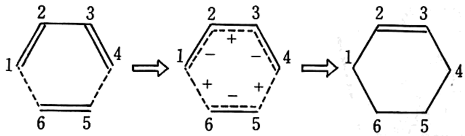


図 4. 45　Diels-Alder 反応における結合の組換え

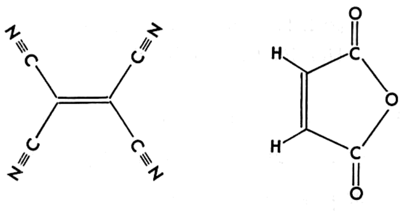


図 4. 46

在する傾向がある．この効果は，エチレン型の二重結合（6 - 5 原子間）においてとくに大きい．そのため，（A）型では 1 - 6 間と 4 - 5 間の重なりがいくぶん弱められ，（B）型では逆に強められる．これは明らかに（B）型の方に有利な効果をもたらす．さらに，新しい結合の形成に当って，（A）型では 1, 6, 5, 4 の全原子間が同位相であるため，電子分布が分散しがちであるのに対し，（B）型では 1 - 6 と 4 - 5 の間に節面が介在するため，電子分布が 1 - 6 と 4 - 5 の領域にそれぞれ集中され，それだけ結合が強化されやすい．したがって，（B）型の機構の方が一般に有効に作用すると考えられる．

Diels-Alder 反応の起こりやすさは，置換基の種類によって変化し，反応速度の大幅な変化となって現われる．（i）ビニル基やフェニル基（C_6H_5 -）などの，共役効果のある置換基が導入されると，エチレンとブタジエンの比較からわかるように，共役系の広がりが増して HOMO が上がり LUMO が下がる．そのため，共役効果のある置換基は，ジエン，ジエノフィルのどちらに導入されても，反応性を高める．（ii）- C≡N, - COOH, - CHO などの電子受容性置換基は，C 原子よりも陰性の強い原子を含み，LUMO が低い．これは分子全体の LUMO を低下させ，ジエノフィルとしての作用を強める．テトラシアノエチレン（TCNE）や無水マレイン酸（図 4. 46）は強いジエノフィルの典型である．（iii）- O - CH_3, - N$(CH_3)_2$ 等の電子供与性置換基は非共有電子対に相当する高い HOMO をもつ．そのため，分子全体の

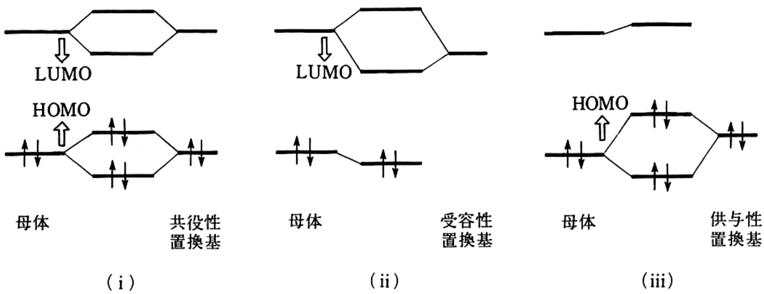


図 4.47　置換基の導入による HOMO，LUMO の変化
（i）共役性置換基（HOMO 上昇，LUMO 低下），（ii）受容性置換基（LUMO 低下），（iii）供与性置換基（HOMO 上昇）．

HOMO を高め，ジエンの電子供与性を強化する働きを示す．これらの置換基効果を図 4.47 にまとめて示す．

ここで，前述のエチレンの二量化反応 (b) に戻って，4 員環状の HOMO-LUMO 相互作用について考えてみよう．図 4.48 のように，この場合は新しく 1－4 間と 2－3 間の両方で同時に結合することはできない．これは図の破線の左右で HOMO と LUMO の対称性が合わないことによる．このような反応を**対称禁制反応**という．対称禁制の付加反応は一般に容易に進行しない．

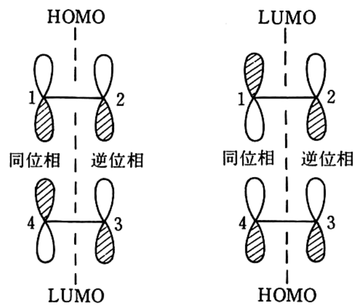
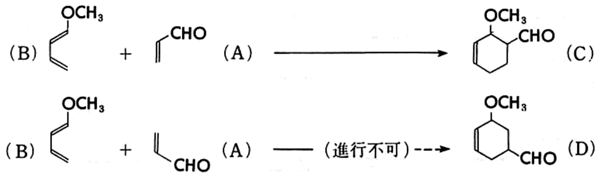


図 4.48　エチレンの二量化の HOMO-LUMO 相互作用

反応の選択性

一般に反応生成物が単数であるか複数であるかは，目的の物質を効率よく得ようとするときに重要な問題となる．ここでは，Diels-Alder 反応に関連して特定の構造をもつ生成物が選択的に得られる例をあげ，その理由を考えよう．アクロレイン (A) とメトキシブタジエン (B) は，オルト付加物 (C) を与えるが，メタ付加物 (D) を生じない．



このように環状付加生成物の置換基の方向（位置）が特定のものに限られることを，**配向選択性**という．

アクロレインの LUMO は，受容性の置換基 Y に対してエチレンの lumo は同位相で混合し，homo は逆位相で少し混合してできるため，置換基から遠い方の広がりが大きい（図 4.49）．メトキシブタジエンの HOMO は，供与性の置換基 X に対してブタジエンの homo は逆位相で混合し，lumo は同位相で少し混合してできるため，この場合も置換基から遠い方の端が近い方の端よりも広がりが大きくなる（図 4.50）．このように軌道の広がりに偏りがあるときには，大きい方どうし，小さい方どうしの同種間相互作用の方が，大小間の異種間相互作用よりも有利である．理由は次のように単純である．

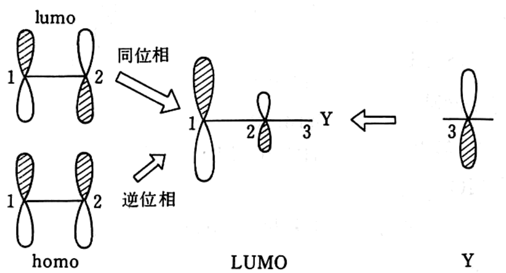


図 4.49　受容性置換基 Y によるジエノフィルの LUMO の変形
homo, lumo は変形前.

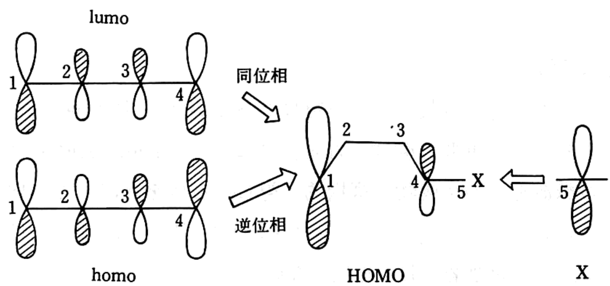


図 4.50　供与性置換基 X によるジエンの HOMO の変形

どちらも，大きい方の軌道成分をa，小さい方をbとして，軌道間の重なりを比較すると，同種間では，a^2とb^2，異種間ではabとbaとなるが，$(a^2+b^2)-(2ab)=(a-b)^2>0$であるから，同種間の相互作用の方が強いことがわかる．したがって，アクロレインとメトキシブタジエンの付加反応では，置換基の付根どうし，遠い端どうしで結合が形成されて，オルト付加物のみが生じる．この例のように，軌道の広がりと反応の選択性の間には密接なつながりがある．

4章 問題

［☆］

1. 単純Hückel MO法について，A群（積分）とB群（記号）およびC群（近似法）を結びつけよ．

A群 (a) 重なり積分 (b) Coulomb積分 (c) 共鳴積分

B群 (1) α (2) β (3) γ (4) δ (5) S (6) T (7) U

C群 (イ) 原子のイオン化エネルギーの−1倍に等しいとみなす．

(ロ) 永年方程式，係数の連立方程式，規格化条件において，異なる軌道間の積分を0とおく．

(ハ) 隣接原子間についてのみ考慮し，非隣接原子間の積分を0とおく．

2. 共通の節面を1組もつ軌道間の相互作用による結合？ ① α結合，② β結合，③ γ結合，④ δ結合，⑤ π結合，⑥ σ結合，⑦ φ結合，⑧ ω結合

3. HMO法に関連する諸量（$\alpha, \beta, S \neq 0$）およびそれらの積のうち，ほぼ決まって負になる量？ ① α，② β，③ S，④ $\alpha\beta$，⑤ αS，⑥ βS

4. 一対の軌道 χ_A, χ_B ($\alpha_A < \alpha_B$, $\beta_{AB} < 0$) の相互作用によって生じる結合性軌道 $\phi_b = C_A\chi_A + C_B\chi_B$ においては？ ① $C_AC_BS_{AB}>0$，② $C_AC_BS_{AB}=0$，③ $C_AC_BS_{AB}<0$，④ $|C_A|>|C_B|$，⑤ $|C_A|=|C_B|$，⑥ $|C_A|<|C_B|$

5. 問4と同条件で単純Hückel法の結合性軌道のエネルギー ϵ_b を求めると？ ① $\epsilon_b > \alpha_B$，② $\alpha_B > \epsilon_b > \alpha_A$，③ $\epsilon_b < \alpha_A$，④ $\epsilon_b > \alpha_A + \beta_{AB}$

6. 一対の軌道 φ_A, φ_B ($\alpha_A < \alpha_B$, $\beta_{AB}=0$) の両者と相互作用する第3の軌道を φ_C ($\beta_{AC}<0$, $\beta_{BC}<0$) とする．これらの相互作用で生じる軌道のうち，中間の安定度をもつものを $\phi_m = C_A\varphi_A + C_B\varphi_B + C_C\varphi_C$，そのエネルギーを ϵ_m とすると？ ① $\epsilon_m > \alpha_B$，② $\alpha_B > \epsilon_m > \alpha_A$，③ $\epsilon_m < \alpha_A$，④ $C_AC_B>0$，⑤ $C_AC_B<0$，⑥ $C_AC_C>0$，⑦ $C_AC_C<0$

7. 結合角109°28′にふさわしい混成軌道の型？ ① sp，② sp^2，③ sp^3

8. (i) sp混成，(ii) sp^2混成，(iii) sp^3混成と関係の深い分子？ ① H_2，② BF_3，③ CCl_4，④ $HgBr_2$，⑤ XeF_2，⑥ フェニルアセチレン ($C_6H_5C\equiv CH$)，⑦

SiH_4

9.　d^2sp^3 混成状態の Co^{3+} に配位可能な電子対の数の最大値はいくつか．

10.　(i) アセチレン (C_2H_2)，(ii) エチレン (C_2H_4)．(iii) エタン (C_2H_6)，(iv) メタン (CH_4) と等電子数の分子？　① 水素化チリウム (LiH)，② フッ化水素 (HF)，③ シアン化水素 (HCN)，④ メタノール (CH_3OH)，⑤ 水 (H_2O)，⑥ ホルムアルデヒド (HCHO)，⑦ N_2，⑧ O_2，⑨ F_2，⑩ メチルアミン (CH_3NH_2)，⑪ ネオン (Ne)

11.　(i) π電子共役系とみなされる炭化水素？
(ii)　最も短い CC 結合をもつ炭化水素？
(iii)　最も長い CC 結合をもつ炭化水素？
(iv)　分子中の CC 結合の長さがすべて等しい炭化水素？
(v)　分子中の CC 結合の長さが一つおきに交替する炭化水素？
① アセチレン，② エタン，③ エチレン，④ ブタジエン，⑤ ベンゼン

12.　次のうち，不対電子をもたないものどうしの反応？　① $H+H \rightarrow H_2$，② $H+H^+ \rightarrow H_2^+$，③ $He+H^+ \rightarrow HeH^+$，④ $H^++H^- \rightarrow H_2$，⑤ $He^++He \rightarrow He_2^+$，⑥ $CH_3+NH_2 \rightarrow CH_3NH_2$，⑦ $NH_3+BF_3 \rightarrow H_3NBF_3$，⑧ $Cl+HI \rightarrow I+HCl$

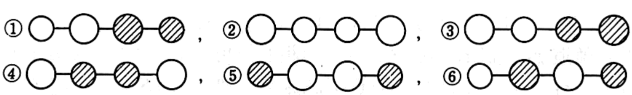
13.　最高被占軌道 (HOMO) が高い分子の特徴？　① 電子受容性が強い，② 電子供与性が強い，③ イオン化エネルギーが小さい，④ 電子親和力が大きい

14.　遊離基（ラジカル）の特徴？　① 非共有電子対をもつ，② 結合電子対をもつ，③ 孤立電子対をもつ，④ 不対電子をもつ，⑤ 反応しにくい

15.　次のうち，核間距離が最長のもの？　① N_2，② N_2^+，③ O_2，④ O_2^+

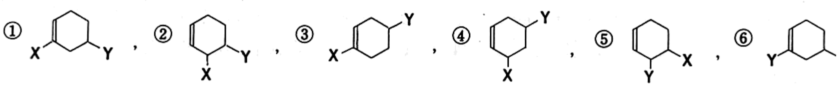
16.　次のうち，最大の解離エネルギーをもつ分子？　① H_2，② He_2，③ Li_2，④ Be_2，⑤ B_2，⑥ C_2，⑦ N_2，⑧ O_2，⑨ F_2，⑩ Ne_2，⑪ Na_2，⑫ Mg_2

17.　ブタジエンの (i) HOMO，(ii) LUMO？



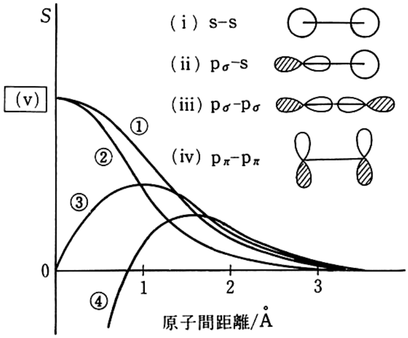
18.　π電子系の LUMO を下降させ，強いジエノフィルにする効果をもつ置換基？　① メトキシ基 ($-OCH_3$)，② シアノ基 (-CN)，③ ホルミル基 (-CHO)，④ ジメチルアミノ基 ($-N(CH_3)_2$)，⑤ カルボキシル基 (-COOH)

19.　供与性置換基 X をもつジエン X_╱╲ と受容性置換基 Y をもつジエノフィル Y_╱ からできる環状付加物？



20.　次の図は，炭素原子の規格化された原子軌道 (2s, 2p) 間の重なり積分 S の原子間距離依存性を示している．図中に示された (i)～(iv) の型の重なりに相当する曲線はそれぞれ①～④のどれか？　また，原子間距離が 0 のときの S の値

は，①②の曲線（v），および，④の曲線（vi）についてそれぞれいくらか．



21. 次のうち，直線型の分子？
① H_2O，② HCN，③ C_2H_4，④ HCHO，⑤ C_2H_2，⑥ $BeCl_2$，⑦ H_2S，⑧ 過酸化水素（HOOH），⑨ ジアセチレン（C_4H_2）

22. 次のうち，平面型のもの？
① C_2H_4，② C_2H_6，③ HCHO，④ CH_3OH，⑤ BF_3，⑥ NH_3，⑦ NH_3^+，⑧ HOOH，⑨ ヒドラジン（H_2NNH_2），⑩ C_6H_6

23. 次の記述の空欄 (1) ～ (8) に，あてはまる語句を答えよ．
原子軌道 A とそれより安定な原子軌道 B の相互作用は，両者の (1) が 0 ならば禁止され，0 でなければ許容される．後者の場合，B よりもさらに安定な (2) 性軌道 b と，A よりもエネルギーの高い (3) 性軌道 a が生じる．軌道間相互作用による軌道エネルギーの変化量と軌道変形の程度は，AB 間のエネルギー差が (4) ほど大きく，AB 間の (1) が大きいほど大きい． (2) 性軌道 b は，安定な方の B を主成分として含み，これに不安定な方の A が位相の (5) ように少し混合してできるため，b に電子が入ると，原子間の中間の領域の電子密度が (6) し，原子間に引力がもたらされる．逆に，b から電子がぬけると，原子間の結合力が (7) するため，原子間距離（平衡核間距離）は (8) くなろうとする．

24. 次の記述の空欄 (1) ～ (6) に最適な語句を，下の①～⑧から選べ．
互いに直交する 1 対の軌道（高い方 A，低い方 B）が，どちらも相手の軌道（C）と相互作用することによって，低い方よりもさらに低く安定な軌道 b，高い方よりもさらに高い軌道 a，および，A と B の (1) のエネルギーをもつ軌道 m の 3 種の新しい軌道ができる．そのうち，最も安定な軌道 b は，相手の軌道（C）と高い方（A）も低い方（B）もともに (2) で混合してできる．最もエネルギーの高い軌道 a は，相手の軌道と高い方も低い方もともに (3) で混合してできる． (1) の軌道 m は，相手の軌道と高い方は (4) で混合し，低い方は (5) で混合してできる．以上の規則は，相手の軌道のエネルギーの相対的高低に (6) ．
① 平均，② 中間，③ 合計，④ 差，⑤ 同位相，⑥ 逆位相，⑦ よる，⑧ よらない

［☆☆］

25. x 軸上の 2 点に配置した 1 対の原子軌道（s, p, d に限る）間の重なりを調べ，分類せよ．

26. 拡張 Hückel 法を用い，H_2 分子について以下の問に答えよ．ただし，重なり積分は，$S=e^{-\rho}(1+\rho+\rho^2/3)$ で与えられ，原子間距離を R，Bohr 半径を a_B と

するとき，$\rho=R/a_B$ で表わされるとする．

（i）　分子軌道 $\phi=C_A\chi_A+C_B\chi_B$ を求めよ．

（ii）　各分子軌道につき，$C_A^2+C_B^2$ を求め，大小を比較して違いが生じる理由を述べよ．

（iii）　基底状態の H_2 の電子密度を，2 個の H 原子を結ぶ軸上について求め，グラフにして示せ．ただし，$R=1.4\,a_B$ とする．

27.　分子軌道 $\phi_i=\sum_q C_{qi}\chi_q$ の電子密度は，一般に次のように表わされる．

$$|\phi_i|^2=\sum_p\sum_q \rho_{pq},\quad \rho_{pq}=C_{pi}^*C_{qi}\chi_p^*\chi_q$$

H_2 分子の分子軌道の**交差電子密度** $\rho_{pq}(p\neq q)$ について，拡張 Hückel 法により，以下の問に答えよ．ただし，原子間距離は $R=1.4\,a_B$ とする．

（i）　符号を調べ，その意味を説明せよ．

（ii）　2 個の H 原子を結ぶ軸上での値をプロットせよ．

（iii）　結合軸を含む平面上での値を，等高線を用いて図示せよ．

28.　軌道エネルギーがそれぞれ $\alpha_A, \alpha_B(\alpha_A>\alpha_B)$ の二つの原子軌道間の相互作用（$|\beta|\neq 0$）によって生じる分子軌道のエネルギー $\epsilon_a, \epsilon_b(\epsilon_a>\epsilon_b)$ について，拡張 Hückel 法を用い，次の不等式（i）（ii）を導け．

（i）　$\epsilon_a>\alpha_A>\alpha_B\geqq\epsilon_b$，（ii）　$\epsilon_a-\alpha_A>\alpha_B-\epsilon_b$

29.　軌道 A が軌道 B とのみ相互作用をして生じる軌道のエネルギーを $\epsilon_a^\circ, \epsilon_b^\circ$（$\epsilon_a^\circ>\epsilon_b^\circ$）とし，さらに軌道 A が軌道 B に加えて軌道 C とも相互作用して生じる軌道のエネルギーを $\epsilon_a, \epsilon_m, \epsilon_b$（$\epsilon_a>\epsilon_m>\epsilon_b$）とする．これらの軌道エネルギーの間に次の関係式が成り立つことを示せ．ただし，単純 Hückel 法を用い，軌道 B と C の間の相互作用は無視する．

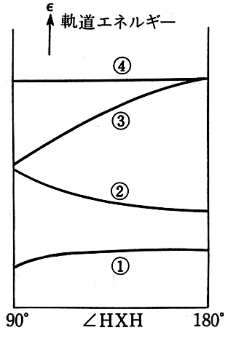
$$\epsilon_a>\epsilon_a^\circ>\epsilon_m>\epsilon_b^\circ>\epsilon_b$$

30.　次の A 群の分子の構造を，混成軌道と共有結合の考え方により，定性的に組み立て，等電子置換の考えに基づいて B 群の分子の構造を推定せよ．

A 群　（i）　エチレン（$H_2C=CH_2$），（ii）　ブタジエン（$CH_2=CH-CH=CH_2$），（iii）　プロペン（$CH_3-CH=CH_2$），（iv）　アレン（$CH_2=C=CH_2$）

B 群　①二酸化炭素（CO_2），②ホルムアルデヒド（HCHO），③ギ酸（HCOOH），④アクロレイン（$CH_2=CH-CHO$）

31.　右の図は，XH_2 型分子の原子価分子軌道のエネルギーを，結合角（∠HXH）に対して描いたものである．以下の問に答えよ．



（i）　非結合性軌道はどれか．

（ii）　H_2O の屈曲構造（∠HOH＝104.5°）の主な原因となる軌道はどれか．

(iii) 180° のときの②と③のエネルギーの平均値と比べて，90° では②③ともに小さくなるのはなぜか．Hückel 法によって検討せよ．

(iv) BeH_2, BH_2, NH_2 の結合角を図の結合角の範囲で推定せよ．

32. 以下の記述中の空欄①～⑳にあてはまる語句，数値または式を答えよ．

原子軌道 χ_A, χ_B の線型結合によって，分子 AB の分子軌道が，$\phi_i = c_{Ai}\chi_A + c_{Bi}\chi_B$ と表わされるとき，単純 Hückel 法による ϕ_i の軌道エネルギー ϵ_i は，次式 (1) のようになる．

$$\epsilon_i = (C_{Ai}{}^2\alpha_A + 2C_{Ai}C_{Bi}\beta + C_{Bi}{}^2\alpha_B)/(C_{Ai}{}^2 + C_{Bi}{}^2) \qquad (1)$$

ここで，α は ① 積分，β は ② 積分とよばれる．全電子エネルギー ε は，各軌道の ③ を n_i とすると，ε= ④ で表わされる．この ε に変分法を適用し，$\partial\varepsilon/\partial C_{Ai}=0$, $\partial\varepsilon/\partial C_{Bi}=0$ となるための条件を求めると，次の連立方程式 (2) が得られる．

$$\left.\begin{array}{l} ⑤\, C_{Ai} + ⑥\, C_{Bi} = 0 \\ ⑥\, C_{Ai} + ⑦\, C_{Bi} = 0 \end{array}\right\} \qquad (2)$$

この連立方程式が，$C_{Ai}=C_{Bi}=$ ⑧ 以外の解をもつためには，その係数行列式の値が ⑨ にならなければならない．この式を ⑩ 方程式という．$\alpha_A=-16$ eV, $\alpha_B=-13$ eV, $\beta=-2$ eV であるとして，⑩ 方程式から ϵ_i の値を求めると，2 根が得られ，ϵ_i= ⑪ または ⑫ となる．これらの 2 根に対応する 2 種の分子軌道のうち，エネルギーの ⑬ い方が結合性軌道である．原子 A と B から電子が 1 個ずつ与えられて，これらの分子軌道に収容されるとすると，基底状態においては，ε= ⑭ eV になる．ところで，原子間距離が無限大になると，⑮ 積分は 0 になるから，各原子が電子 1 個ずつもって離れているときには，ε= ⑯ eV である．これらの ε の値の差から，結合エネルギーを推定すると，⑰ eV となる．結合性軌道に対する係数の値は，対応する ϵ_i の値を (2) 式に代入し，⑱ 条件から導かれる式，$C_A{}^2+C_B{}^2=1$，と連立させて解くことにより，C_{Ai} = ⑲, C_{Bi}= ⑳ となる．これから，2 個の電子の電子密度の ㉑ % は A 原子上にあることがわかる．そのため，結合性軌道の電子対は，㉒ 原子の方に偏り，結合に極性が生じる．これは，$\alpha_A<\alpha_B$ であり，原子 A の方が原子 B よりも電気的に陰性が ㉓ く，イオン化エネルギーが ㉔ いことを反映している．この分子に 21 eV の光子を当てたときに，結合性軌道の電子 1 個が光電効果により放出されたとすると，光電子の運動エネルギーは ㉕ eV になると予想される．

33. sp, sp^2 および sp^3 混成軌道について，以下の問に答えよ．

(i) 各混成軌道のエネルギーを，s 軌道および p 軌道のエネルギー α_s, α_p を用いて，$\alpha(sp^n)=\alpha_s+t(\alpha_p-\alpha_s)$ の形に表わせ．

(ii) 混成軌道を用いた原子価状態のエネルギーは基底状態の電子配置のエネルギーよりも高く，この差を昇位エネルギーという．炭素原子について，sp, sp^2, sp^3 の各混成に要する昇位エネルギーを求め，比較せよ．

34. d 軌道を含む混成軌道によると，正方形または正八面体の中心から各頂点の

方向を向いた等価な混成軌道が生じ，それぞれ σ 型の結合によって，正方形型または正八面体型の化合物ができる．次の各混成軌道を組み立てよ．

（i）dsp^2 混成軌道（正方形型），（ii）d^2sp^3 混成軌道（正八面体型）

35. 単純 Hückel 法では任意の原子軌道の係数の2乗をすべての分子軌道について加えると1に等しくなることを示せ．

36. 拡張 Hückel 法の軌道エネルギーの総和は次式のように表わされることを示し，$K>1$ ととるべき理由を述べよ．

$$\sum_i n_i \epsilon_i = \sum_r \{N_r + (K-1)(N_r - P_{rr})\}\alpha_r$$

ここで，$P_{rr} = \sum_r n_i C_{ri}{}^* C_{ri}$, $N_r = \sum_i n_i \sum_s C_{ri}{}^* C_{si} S_{rs}$ であり，共鳴積分 β_{rs} は，$\beta_{rs} = \frac{K}{2} S_{rs}(\alpha_{rr} + \alpha_{ss})$ と表わされるものとする．

37. ブタジエンの π 軌道を，エチレンの π 電子系2組の間の相互作用に基づいて，定性的に組み立てよ．

38. アリル CH_2CHCH_2 の π 軌道を，次の（i）～(iii）の方法で求めよ．

（i）単純 Hückel 法の永年方程式を立て，これを解いて求めよ．

（ii）軌道間相互作用の原理に基づき，定性的に組み立てよ．

（iii）交互炭化水素の規則（定理）を用いて組み立てよ．

39. OH^- と H^+ とが反応するとき，直線型（$\angle HOH = 180°$）と直角型（$\angle HOH = 90°$）のどちらがエネルギー的に有利か，検討せよ．

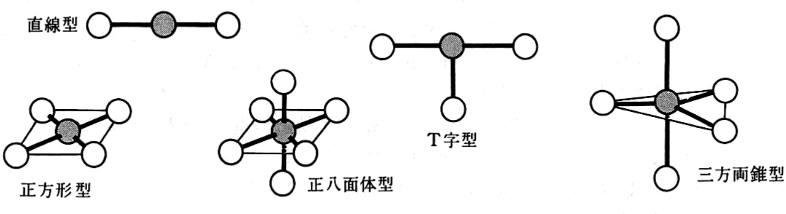
40. p 軌道3個を直線に沿って等間隔に並べ，σ 型の相互作用をさせることにより，3中心の分子軌道を構成し，以下の問に答えよ．

（i）ICl_2^-, I_3^-, XeF_2 が直線型であることを説明せよ．

（ii）XeF_4 が正方形型であることを説明せよ．

（iii）ClF_3 が平面 T 字型であることを説明せよ．

（iv）PCl_5 が三方両錐型であることを説明せよ．



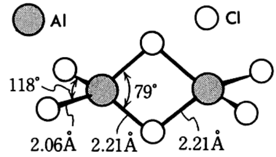
41. NH_3 と BF_3 から，配位結合による付加化合物 $H_3N\text{-}BF_3$ ができる．これに関連する以下の問に答えよ．

（i）塩化ベリリウム $BeCl_2$ とジエチルエーテル $O(C_2H_5)_2$ は，付加化合物を作る．生成物の構造と反応の仕組みを説明せよ．

（ii）塩化アルミニウム $AlCl_3$ は二量化して，図のような二量体になる．このよ

うな構造が生じる仕組みを説明せよ．

(iii)　塩化ベリリウムの結晶中の Be-Cl 結合は，すべて 2.02 Å であるという．構造を推定せよ．



$(AlCl_3)_2$

42.　塩化物イオン Cl^- と酸素原子から，次亜塩素酸イオン ClO^-，亜塩素酸イオン ClO_2^-，塩素酸イオン ClO_3^-，過塩素酸イオン ClO_4^- が生じる．これに関連する以下の問に答えよ．

(i)　配位結合の考えにより，ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^- の成り立ちと構造を説明せよ．

(ii)　亜硫酸イオン SO_3^{2-}，硫酸イオン SO_4^{2-} の構造を推定せよ．

(iii)　XeO_3，XeO_4 の分子構造を推定せよ．

43.　次の化合物（i）（ii）はいずれも，三中心二電子結合（結合性電子対1個で3個の原子が結ばれる結合）を含む．それぞれカッコ内に示した構造を参照し，結合の仕組みを説明せよ．

(i)　二フッ化水素イオン HF_2^-（直線型の F-H-F の構造をもち，H 原子は中央にある）

(ii)　ジボラン B_2H_6（Al_2Cl_6 の構造と似ていて，問 41 の図の Al を B で，Cl を H で置き換えた形に近い．ただし，橋かけの B-H はすべて 1.339 Å，端の B-H は 1.196 Å である）

44.　水素原子に 1s，炭素原子に 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ の各原子軌道（AO）χ_j（順番不明）を用い，それらの線型結合によってエチレン C_2H_4 の価電子の分子軌道（MO）$\phi_i=\sum_j C_{ji}\chi_j$ を求めた結果を，エネルギーの低いものから順に 7 番目まで次頁の表に示す．上欄には ϕ_1～ϕ_7 の軌道エネルギー（ϵ_i/eV）を示し，その下欄に各 χ_j に対する係数 C_{ji} の値を示してある．AO には Slater 型 AO を用い，位相は s 軌道はすべて正，p 軌道は各座標軸の正の方向で正となるようにし，座標系は図のようにとった．この結果について，以下の各問に理由を付して答えよ．ただし，各問に該当するものは一つとは限らない．

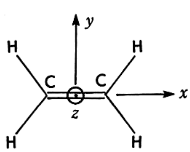
(i)　χ_1～χ_{12} のうち，水素原子の軌道はどれか．

(ii)　χ_1～χ_{12} のうち，炭素原子の 2s 軌道に相当するものはどれか．

(iii)　ϕ_1～ϕ_7 のうち，最高被占軌道（HOMO）はどれか．

(iv)　ϕ_1～ϕ_7 のうち，CC π 結合の原因となるのはどれか．

(v)　ϕ_1～ϕ_7 のうち，CC 原子間の σ 結合の形成に寄与するのはどれか．



AO	MO	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7
	ϵ_i	−27.04	−20.71	−16.23	−14.45	−13.75	−13.24	−8.25
χ_1		0.484	0.385	0.000	−0.073	0.000	0.000	0.000
χ_2		0.024	−0.173	0.000	−0.530	0.000	0.000	0.000
χ_3		0.000	0.000	0.385	0.000	−0.449	0.000	0.000
χ_4		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.627	0.828
χ_5		0.484	−0.385	0.000	−0.073	0.000	0.000	0.000
χ_6		−0.024	−0.173	0.000	0.530	0.000	0.000	0.000
χ_7		0.000	0.000	0.385	0.000	0.449	0.000	0.000
χ_8		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.627	−0.828
χ_9		0.089	0.239	0.264	0.186	−0.340	0.000	0.000
χ_{10}		0.089	0.239	−0.264	0.186	0.340	0.000	0.000
χ_{11}		0.089	−0.239	−0.264	0.186	−0.340	0.000	0.000
χ_{12}		0.089	−0.239	0.264	0.186	0.340	0.000	0.000

［☆☆☆］

45.　単純 Hückel 法を用いてブタジエン（$CH_2=CH-CH=CH_2$）の π 電子の分子軌道を求め，以下の問に答えよ．

（i）　基底状態の π 電子エネルギー $E_\pi=\sum_k n_k\epsilon_k$ を求めよ（α と β で表わせ）．

（ii）　中央の炭素原子間の共鳴積分を無視した場合の π 電子エネルギーを $E_\pi{}^\circ$ とし，これと（i）の E_π との違いを論ぜよ．

（iii）　基底状態の π 結合次数を求め，各 CC 結合の性格を論ぜよ．

（iv）　最高被占軌道から電子が 1 個ぬけると π 電子密度はどのように変化するか．また，結合の長さはどのように変化すると考えられるか．

（v）　π 電子 1 個をぬき取るに要する最小のイオン化エネルギーの実測値は，エチレンでは 10.51 eV，ブタジエンでは 9.09 eV である．ブタジエンの方が小さい理由を説明せよ．また，ブタジエンの最低 π 軌道のイオン化エネルギーを推定せよ．

46.　単純 Hückel 法において，断熱ポテンシャル u および共鳴積分 β が，それぞれ次の近似式で与えられると仮定して，以下の問に答えよ．

$$u=\sum_i n_i\epsilon_i+\gamma\sum_{p>q}\sum\exp(-2R_{pq}/a)$$

$$\beta_{pq}=\beta_0\exp(-R_{pq}/a)$$

ただし，n_i, ϵ_i は i 番目の分子軌道の電子占有数と軌道エネルギー，R_{pq} は核 p と q の間の距離，γ と a は正の定数，β_0 は負の定数とする．

（i）　H_2 の断熱ポテンシャルを解析し，平衡核間距離 R_e，結合エネルギー D_e，力の定数 k を求めよ．

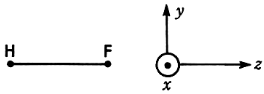
（ii）　$H_2{}^+$ の断熱ポテンシャルを解析し，H_2 の場合と比較せよ．

（iii）　正三角形型 H_3 および（iv）直線型 H_3 の断熱ポテンシャルを解析し，H_2

と H の反応について考察せよ．

（v） H_3^+ の断熱ポテンシャルを解析し，反応（a）$H_2+H^+\to H_3^+$，反応（b）$H_2^++H\to H_3^+$ について考察せよ．

47. 水素原子に 1s，フッ素原子に 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ の各原子軌道 χ_j（順番不明）を用い，それらの線型結合によってフッ化水素分子（右図参照）の分子軌道 $\phi_i=\sum_j C_{ji}\chi_j$ を求め，結果を下の表のようにまとめた．上欄に ϕ_1〜ϕ_6 の軌道エネルギー（ϵ_i/eV）を示し，その下欄に各 χ_j に対する C_{ji} の値を示してある．χ_j の位相は，s 軌道は遠方で正，p 軌道は座標軸の正方向で正となるようにとった．この表の結果に関連する以下の問に答えよ．



ϕ_i		ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6
ϵ_i/eV		−704.8	−40.03	−15.92	−12.63	12.63	17.12
χ_1	C_{1i}	0.995	−0.249	0.083	0	0	0.085
χ_2	C_{2i}	0.023	0.936	0.435	0	0	−0.560
χ_3	C_{3i}	0	0	0	1	0	0
χ_4	C_{4i}	0	0	0	0	1	0
χ_5	C_{5i}	−0.003	−0.090	−0.702	0	0	0.825
χ_6	C_{6i}	−0.006	0.158	0.521	0	0	1.090

(STO-3G 基底関数を用いた ab initio MO 法による)

（i） 表の上欄と下欄の数値の符号に 1 カ所ずつ誤まりがある．それぞれどれか．

（ii） ϕ_1〜ϕ_6 のうち，π 軌道はどれか．

（iii） χ_1〜χ_6 のうち，F 原子の 1s 軌道はどれか．

（iv） χ_1〜χ_6 のうち，H 原子の 1s 軌道はどれか．

（v） χ_1〜χ_6 のうち，F 原子の 2s 軌道はどれか．

（vi） ϕ_1〜ϕ_6 のうち，空軌道はどれか．

（vii） ϕ_1〜ϕ_6 のうち，電子が入っているとき，結合距離を大きくする働きをもつものはどれか．

（viii） 表の結果では，$\sum_j |C_{ji}|^2=1$ が成り立っていない．この理由を述べよ．

（ix） フッ素原子の固有 X 線（特性 X 線）の波長を推定せよ（有効数 2 桁）．

48. 水素原子に 1s，酸素原子に 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ の各原子軌道 χ_j を用い，それらの線型結合により，水分子（H_2O，右図参照）の分子軌道 $\phi_i=\sum_j C_{ji}\chi_j$ を求めた結果を表にした．a〜g は分子軌道を表わし，p〜v は原子軌道を表わすが，それぞれを区別する情報は，表に示された係数 C_{ji} の値のほかは，失ってしまった．ただし，各原子軌道関数の位相は，図に示した座標系により，s 軌道は遠方で正，p 軌道は座標軸の正の方向

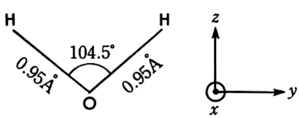


表　分子軌道の係数 C_{ji}

原子軌道 χ_j	分子軌道 ϕ_i a	b	c	d	e	f	g
p	0.4475	0.2939	0.0000	−0.7682	0.8014	−0.0055	−0.1554
q	0.0000	0.0000	−1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
r	0.6046	0.0000	0.0000	0.0000	−0.9684	0.0000	0.0000
s	0.0000	0.7691	0.0000	0.7375	0.0000	0.0039	−0.1148
t	0.0000	−0.5205	0.0000	0.8143	0.0000	0.0257	−0.8494
u	−0.4475	0.2939	0.0000	−0.7682	−0.8014	−0.0055	−0.1554
v	0.0000	0.1005	0.0000	−0.1265	0.0000	0.9942	0.2346

(STO-3G 基底関数を用いた ab initio MO 法による)

で正となる通常の習慣に従った．表の結果について，以下の問に理由を付して答えよ．

（i）　p〜v の原子軌道のうち，水素原子の軌道はどれか．

（ii）　p〜v の原子軌道のうち，酸素原子の 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 軌道はそれぞれどれか．

（iii）　a〜g の分子軌道を，軌道エネルギーの低い順に並べ，最高被占軌道を示せ．

（iv）　a〜g の分子軌道のうち，その軌道の電子分布が，O 原子を z 軸の負の方向に引張る作用を示す被占軌道はどれか．

（v）　a〜g の分子軌道のうち，それから電子 1 個が失われると，結合角 ∠HOH が小さくなる作用を示す被占軌道はどれか．

49.　H_2^+ を分子軌道法で取り扱うと，次式で与えられる量，$\alpha_{H_2^+}$, $\beta_{H_2^+}$，および，重なり積分 S が現われるが，これらの量は，Hückel MO 法の Coulomb 積分 α および共鳴積分 β と密接な関係をもつ．

$$\alpha_{H_2^+} = \alpha_H + e^{-2R}(1+R^{-1})$$
$$\beta_{H_2^+} = (\alpha_H + R^{-1})S - e^{-R}(1+R)$$
$$S = e^{-R}\left(1+R+\frac{1}{3}R^2\right)$$

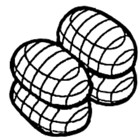
ここで R は核間距離，α_H は H 原子の 1s 軌道のエネルギーであり，原子単位系を使用しているため，$\alpha_H = -\dfrac{1}{2}$ au となる．以下の問に答えよ．

（i）　$\alpha_{H_2^+}$ と $\beta_{H_2^+}$ の R 依存性を図示せよ．

（ii）　Hückel 法では $\alpha = \alpha_H$ の近似を用いる．$\alpha_{H_2^+}$ と比較して，この近似の妥当性を検討せよ．

（iii）　Hückel 法では $\beta = 1.75\,S\alpha_H$ の近似を用いることが多い．$\beta_{H_2^+}$ と比較して，この近似の妥当性を検討せよ．

5
分子——微視的性質の観測



5.1　質量と質量分析

同位体組成

原子番号は互いに等しいが，質量数の異なる原子核をもつ原子を，**同位体**という（表 5.1）．たとえば，水素には質量数 1 と 2 の 2 種の同位体がある．また，酸素には質量数 16, 17, 18 の 3 種の同位体がある．そのため水素と酸素の化合物である水の分子 H_2O には，種々の**同位体組成**のものが存在する（表 5.2）．各元素の同位体の存在比率を百分率で表わしたものを**存在比**とよぶ．その値は，単体，化合物の区別なく，一般に，天然に存在する物質中ではほぼ一定している．その理由は，各元素の化学的性質が，原子の電子配置に主として支配されるため，原子番号には依存するが，核の質量にはほとんど依存しないことによる．

同位体の存在およびそれらの質量の相違は，分光法によって観測される．たとえば，水素様原子のスペクトル線系列を調べて，Rydberg 定数に対する換算質量の効果をみるとよい．同位体組成の異なる分子については，後述する回転スペクトルにより，精密な観測が行われる．また，次に詳しく述べる**質量分析法**によると，水素原子の質量の 10^{-5} 程度までの高い精度で質量を決めることが可能である[a]．

表 5.1　同位体，存在比，相対原子質量（原子量：$^{12}C=12$）

原子番号	原子記号	質量数	存在比(%)	相対原子質量($^{12}C=12$)
1	$^{1}_{1}H$	1	99.985	1.0078250
	$^{2}_{1}H$(D)	2	0.015	2.0141018
2	$^{3}_{2}He$	3	1.38×10^{-4}	3.0160293
	$^{4}_{2}He$	4	99.999862	4.0026032
3	$^{6}_{3}Li$	6	7.5	6.015121
	$^{7}_{3}Li$	7	92.5	7.016003
6	$^{12}_{6}C$	12	98.90	12.0000000
	$^{13}_{6}C$	13	1.10	13.0033548
7	$^{14}_{7}N$	14	99.634	14.0030740
	$^{15}_{7}N$	15	0.366	15.0001090
8	$^{16}_{8}O$	16	99.762	15.9949146
	$^{17}_{8}O$	17	0.038	16.999131
	$^{18}_{8}O$	18	0.200	17.999160
9	$^{19}_{9}F$	19	100	18.998403
10	$^{20}_{10}Ne$	20	90.51	19.99244
	$^{21}_{10}Ne$	21	0.27	20.99384
	$^{22}_{10}Ne$	22	9.22	21.99138
16	$^{32}_{16}S$	32	95.02	31.972071
	$^{33}_{16}S$	33	0.75	32.971458
	$^{34}_{16}S$	34	4.21	33.967867
	$^{36}_{16}S$	36	0.02	35.967081
17	$^{35}_{17}Cl$	35	75.77	34.9688527
	$^{37}_{17}Cl$	37	24.23	36.965903

質量分析

質量分析法は，個々の原子や分子，遊離基などのほか，原子や分子の集合系である**クラスター**などについて，その相対質量を調べるために用いられる．この方法の歴史的先駆は陽極線分析法とよばれ，真空ポンプにつないだ放電

a）たとえば，質量数 44 の種々の分子の相対分子質量（分子量）が高精度で区別される．CO_2 (43.98983)，CH_2NO(44.01364)，C_2H_4O(44.02622)，CH_4N_2(44.03745)，C_2H_6N(44.05002)，C_3H_8 (44.06260)．高精度の質量測定から，逆に複雑な分子の組成式の決定も行われている．月の石や隕石，アミノ酸やタンパク質などの生体物質など，種々の物質の分析，検出，定量に質量分析法が用いられる．

管の陽極付近に生じる残留ガス陽イオンの分析に用いられた. J. J. Thomson (1912年) は, この方法を希ガスのネオンに適用し, 質量数20と22の同位体が存在することを明らかにした.

表 5.2 同位体組成の異なる水分子の割合

分子式	割合(%)
$^{1}H_2{}^{16}O$	99.732
$^{1}H_2{}^{18}O$	0.200
$^{1}H_2{}^{17}O$	0.038
$^{1}H^{2}H^{16}O$	0.030
$^{1}H^{2}H^{18}O$	6×10^{-5}

質量分析計の基本原理の大略を図5.1に示す. (1) まずイオン化室に試料を導入し, 表5.3に示す種々の方法でイオンを作成する. 条件によっては, 試料の一価のイオンだけではなく, 多価のイオンができることもある. また, 分子を試料とするときには, 直接あるいは間接の解離反応によって, 種々の**フラグメントイオン**が生成することもある. このような分解生成物を測定の対象とすると, 試料の構造や組成に関する情報が得られる. (2) 次に, 加速室で500〜5000 V程度の電位差を与えて, 正負どちらかのイオンを加速する. 分析室に入るイオンの速度は質量の小さいものほど大きくなる. (3) 分析室では, 電磁場による偏向作用を利用して, 質量 M と電荷 Q の比, M/Q, が特定の値をもつイオンのみを検出器に導く. 電磁場の強さを変えて, 偏向力を変化させることにより, M/Q の

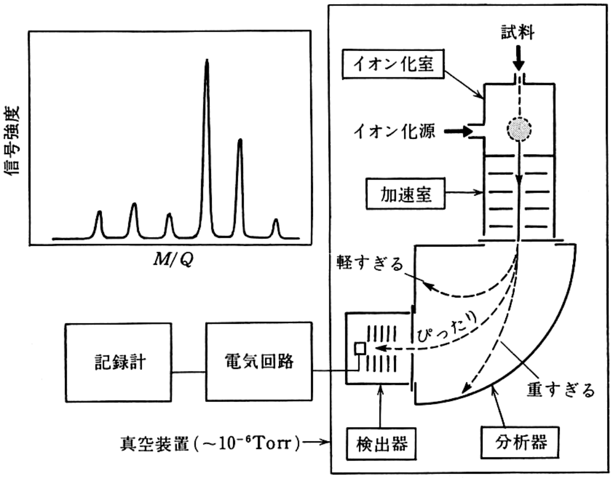


図 5.1 質量分析計

表 5.3　イオンの生成（M：試料，A*：希ガスの準安定励起原子，R**：Rydberg 状態の高励起原子）

陽イオンの生成	光イオン化	$M+h\nu \to M^{+}+e^{-}$
	電子衝撃	$M+e^{-} \to M^{+}+2e^{-}$
	Penning イオン化	$M+A^{*} \to M^{+}+A+e^{-}$
陰イオンの生成	電子付着	$M+e^{-} \to M^{-}$
	電子移動	$M+R^{**} \to M^{-}+R^{+}$
フラグメントイオンの生成	間接解離	$M \to A+B$,　$A \to A^{+}+e^{-}$
		$M \to M^{+}+e^{-}$,　$M^{+} \to A^{+}+B$
	直接解離	$M \to A^{+}+B^{-}$
		$M \to A^{+}+B+e^{-}$

異なるイオン種のスペクトルが得られる[a].

質量分析計は，質量を決めるほかに，種々の応用が可能である．イオン化の方法として電子衝撃法を用いる場合，まず，Edison 効果によってフィラメントから放出された熱電子を加速し，できるだけ速度分布の幅の狭い電子ビームを作成して試料にあてる．電子ビームの加速電位差を徐々に増加していくと，イオン化エネルギーに相当する電位差のところでイオンの検出信号が急に立ち上がる．これを**出現電位**とよぶ（たとえば，ベンゼン C_6H_6 から $C_6H_6^+$ ができるときの出現電位 9.25 V より，ベンゼンのイオン化エネルギー 9.25 eV が求められる）．さらに，解離生成物の出現電位の観測も合わせると，解離エネルギーに関する情報も得られる．

5.2　速度と速度の分布

速度選別器

気体が満ちた一定温度の容器から，ピンホールを通して真空中に気体分子を射出し，さらに小孔をもつスリットを通過させると，一定の方向に飛行する**分子ビーム**が得られる．図 5.2 のように，同心円板を連ねて回転させ，一

a)　磁場による**方向収束性**を利用する Dempster（1918 年）の質量分析計では，M/Q が同じで速度の異なるものを集める**速度収束性**がない．後に Dempster らが開発した二重収束質量分析計では，電場と磁場の組合せにより，初速が大きく異なるものも幅の狭い一つのピークとして観測される．

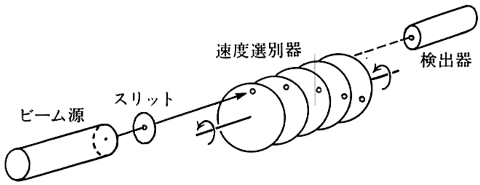


図 5.2　速度選別器

定の速度をもつ分子のみが通過できるようにした装置を**速度選別器**という．回転数を変化させて種々の速度 u で飛行する分子を検出することにより，気体分子の速度分布 $F(u)$ が求められる．$F(u)$ は分子ビーム源の温度（絶対温度 T）および分子の質量 m によって変化し，一般に，次の形になる．

$$F(u) = Au^2 \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \tag{5.1}$$

A は規格化のための定数であり，次式によって定められる．

$$\int_0^\infty F(u)\,du = 1 \tag{5.2}$$

$$A = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \tag{5.3}$$

k は Boltzmann 定数である．式(5.1) に従う分布は，**Maxwell 分布**（1860 年）とよばれるが，厳密な式の導出は Boltzmann が行ったので，**Maxwell-Boltzmann 分布**ともよばれる．図 5.3 に N_2 分子の速度分布を示す．

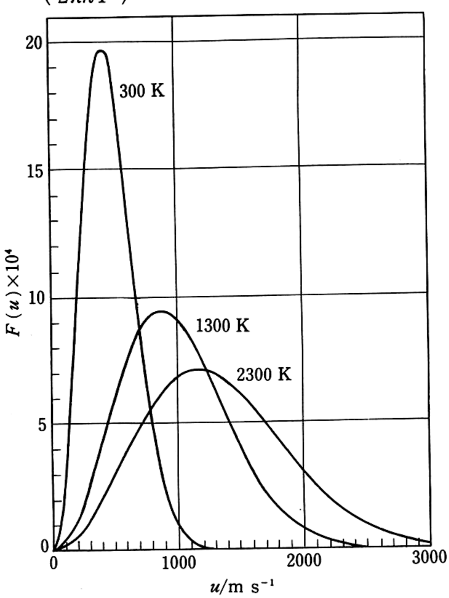


図 5.3　N_2 分子の速度分布曲線

飛行時間分析

検出の対象となる粒子が，検出器に到達するまでの飛行時間よりも十分に短い時間内に限って生成するならば，スタートからゴールまでの時間を測ることにより，速度が測定される．た

とえば，パルスレーザーによる**多光子イオン化法**（$nh\nu+\mathrm{M}\to\mathrm{M}^{+}+\mathrm{e}^{-}$）によって，分子ビームとレーザー光が交差する部分に含まれる試料分子を，ほとんど瞬間的に（10^{-8} sec 以下の短時間に）イオン化し，1 m 離れたところで待ち受けると，100 m/s の速度をもつイオンは，1/100 s 後に検出器に到達する．飛行時間に対する検出強度の分布を**飛行時間スペクトル**という．飛行時間と速度は互いに逆数の関係にあるから，これより容易に速度分布が求められる．

飛行時間スペクトルの測定によって，質量の異なるイオンを分析することもできる．まず，瞬間的に生じたイオンを，初速の相違が無視できるぐらい十分に，一定の電位をかけて加速し，さらに一定距離のところにある検出器まで飛行させる．こうすると，質量の小さいものほど大きく加速されて，より早く検出器に到達する．このようにしてイオンの質量を分析する方法を，**飛行時間差型質量分析法**という．

Doppler 分析

水素の放電で解離した水素原子から放出される Balmer 線などの輝線スペクトルは，非常に線幅が狭いが，それでも発光の遷移確率で決まる線幅（自然幅という）よりも広い幅をもって観測される．これは，相対運動に対する **Doppler 効果**によって，観測者に向かって速度 u で近づく発光体からの光の波長は，$(1-u/c)$ 倍に短くなり，逆に速度 u で遠ざかる発光体からの場合には $(1+u/c)$ 倍に波長が長くなって観測されることによる．この効果によるスペクトル線の広がりの形は，Gauss 関数型になり，粒子の質量 m と絶対温度 T に依存する．これは観測の対象となる粒子のうち，観測者の方向への速度成分 u_x をもって運動するものの割合を表わす分布 $f(u_x)$ を反映する．$f(u_x)$ は次式の形になり，**Boltzmann 分布**とよばれる．

$$f(u_x)=B\exp\left(-\frac{mu_x^{\,2}}{2kT}\right) \tag{5.4}$$

ここで B は規格化のための定数であり，以下の式に従う．

$$\int_{-\infty}^{\infty}f(u_x)\,du_x=1 \tag{5.5}$$

$$B=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \tag{5.6}$$

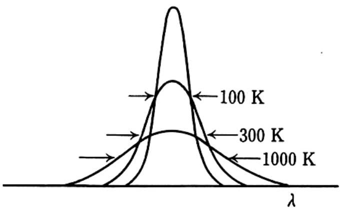


図 5.4　Doppler 線幅

u_x の分布の半値幅（高さが$\frac{1}{2}$のところで切った分布曲線の幅）を Δu_x とすると，観測されるスペクトル線の半値幅 $\Delta\lambda$ は次式で表わされる．

$$\Delta\lambda = \lambda(\Delta u_x/c) = 2(\lambda/c)(2kT \ln 2/m)^{1/2} \tag{5.7}$$

このように，相対的な Doppler 幅 $(\Delta\lambda/\lambda)$ は，絶対温度および発光体の質量に依存して変化する．これを利用すると，Boltzmann 分布に従う発光体の温度が測定される．発光体と観測者の相対速度の平均値が 0 でないときは，ピーク位置そのものがシフトする．これを **Doppler シフト**という．スペクトル線のシフトおよび線幅を利用する **Doppler 分析法**によって，発光する原子や分子の速度，方向，質量などに関連する情報が得られる．

Maxwell 分布と Boltzmann 分布

速度の成分 u_x をもつ粒子は Boltzmann 分布に従うが，ピンホールから飛び出して検出器に飛び込む粒子の速度分布は Maxwell 分布になる．Maxwell 分布は特定の方向に実際に飛んでくる粒子の分布であるから，この方向を x とすると，それに垂直な方向の速度成分 u_y, u_z はどちらも 0 である粒子のみが観測の対象となる．これに対して，Boltzmann 分布では，特定方向の速度成分 u_x 以外の他の成分 u_y, u_z に何の制約も課されない．静止する容器内の粒子についてのこれらの分布は，観測する方向によらない．したがって，Maxwell 分布は速度の大きさ u の分布に等しく，Boltzmann 分布は任意の方向の速度成分 $u_i (i=x, y, z)$ の分布を表わす．次に，この両者の関係を調べてみよう．

速度の三成分が u_x, u_y, u_z である粒子の分布は，Boltzmann 分布の公式 (5.4) (5.6) を用い，$u^2 = u_x{}^2 + u_y{}^2 + u_z{}^2$ に注意すると，次の形に表わされる．

$$F(u_x, u_y, u_z) = f(u_x)f(u_y)f(u_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \quad (5.8)$$

この式の右辺は u のみに依存し方向によらないから，速度ベクトル $\boldsymbol{u}=(u_x, u_y, u_z)$ の方向を，z 軸を極とする極角 θ と方位角 φ で表わすと，次式が得られる．

$$F(u_x, u_y, u_z)\,du_x du_y du_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)u^2 du \sin\theta d\theta d\varphi \quad (5.9)$$

u を一定にして，すべての方向 ($\theta=0\sim\pi$, $\varphi=0\sim2\pi$) について積分すると，速度の大きさが $u\sim u+du$ の範囲内の粒子の割合 $F(u)du$ が得られる．

$$F(u)\,du = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}u^2\exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)du \quad (5.10)$$

この結果は，Maxwell の分布公式 (5.1) (5.3) と一致する．このように，Maxwell 分布は Boltzmann 分布に基づいて説明される．

速度の平均値

平均値は一般に，平均すべき量 x に確率密度関数 $f(x)$ をかけて，x の全変域にわたって積分することにより求められる．

$$\bar{x} = \int xf(x)\,dx \quad (5.11)$$

ここで $\bar{x}$ は x の平均値を表わす．さて，速度の x 成分 u_x について Boltzmann 分布による平均値 $\overline{u_x}$ を計算すると，その値は 0 になる．これは，正方向と逆方向の分布が等しいためである．一方，速度の大きさ u について Maxwell 分布による平均値 $\bar{u}$ を求めると，次のようになる．

$$\bar{u} = \int_0^\infty uF(u)\,du = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \quad (5.12)$$

この $\bar{u}$ を，気体分子の**平均速度**という[a)]．

$F(u)$ の値が最大となる速度 u_m を**最大確率速度**という．$F(u)$ の公式を用い，$dF/du=0$ の条件より u_m を求めると次のようになる．

---

a)　実験条件によっては，分布が Maxwell 分布に従わないこともある．そのときにはもちろん，実験で定められる実際の分布を用いて平均値を求める．

$$u_{\mathrm{m}} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \tag{5.13}$$

分子が保有する運動エネルギーが問題になるときには，u よりも u^2 の平均値 $\overline{u^2}$ が必要になる．

$$\overline{u^2} = \int_0^\infty u^2 F(u)\,du = \frac{3kT}{m} \tag{5.14}$$

これより，気体分子の運動エネルギーの平均値として，次式を得る．

$$\frac{1}{2}m\overline{u^2} = \frac{3}{2}kT \tag{5.15}$$

$\overline{u^2}$ の平方根 $u_{\mathrm{rms}} = (\overline{u^2})^{1/2}$ は，**根平均2乗速度**とよばれる．

$$u_{\mathrm{rms}} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} \tag{5.16}$$

u_{m}, $\bar{u}$, u_{rms} の間には次の関係がある．

$$u_{\mathrm{m}} : \bar{u} : u_{\mathrm{rms}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.225$$

5.3　回折法と分子構造

回　折　法

物質を構成する粒子の幾何学的配列を一般に幾何構造といい，分子の場合は**分子構造**，結晶の場合は**結晶構造**という．幾何構造を調べる有力な手法には，**回折法**と**分光法**がある．ここでふれる回折法では，波動が多数の散乱中心から散乱されるときに起こる干渉作用が利用される．規則性のない散乱中心群による散乱波は乱雑な位相分布をもつため，干渉によって弱められる．一方，規則性をもつ散乱中心群に単一波長の波動が入射するとき，入射角 θ[a] が一定の条件を満たすと著しく強い反射が現われる．これは散乱波の位相が合って強め合うことによる．波長 λ の波動が散乱中心の格子面に対し，θ の角度で入射するとき，散乱波の波面は，格子面の間隔を d とすると，隣り合う格子面ごとに $2d \sin\theta$ の距離だけずれる．位相が合って強め合うためには，この距離は波長 λ の整数倍に等しくなければならない（図5.5）．

---

a）結晶格子に入射する場合，入射する波動の進行方向と格子面のなす角度を入射角という．光の屈折を扱うときの入射角とは異なるので注意を要する．

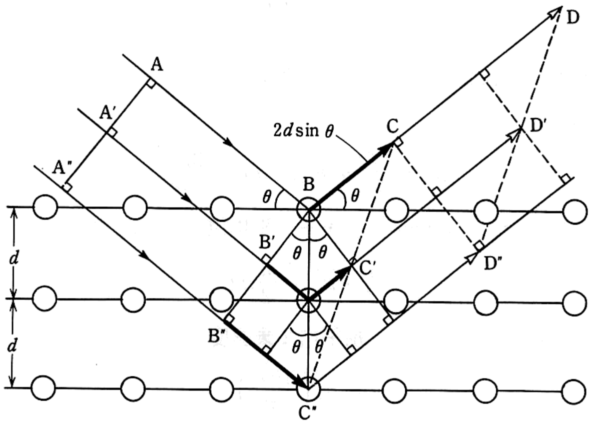


図 5.5　Bragg の反射条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, \cdots) \tag{5.17}$$

これを **Bragg の反射条件**（回折則）といい，自然数 n を**反射の次数**という．

回折法を用いて実際に散乱中心間の位置関係を定めるには，次の条件が満たされなければならない．

（i）　試料が一定の規則性を含む構造をもつ．

（ii）　用いる波動の波長 λ が散乱中心間距離 d の 2 倍以下（$\lambda<2d$）である．

条件(i)は，試料が結晶であればもちろん満たされる．単一の結晶（**単結晶**）でなく，非常に多数の微結晶の集合（**多結晶**）からなる粉末や薄膜でも，Bragg の反射条件を満たすような都合のよい配向をもつ微結晶が存在するため，単結晶の場合よりずっと弱いが，一定の反射が観測される．気体や液体の試料でも，波動の入射方向に対して都合よく並んだいくつかの分子から，うまく強め合う散乱波による回折像が生じる．

条件(ii)より，使用する波動の波長は十分に短くなければならない．通常の分子や結晶中の原子間距離は 1～2 Å であるから，波動として電磁波を用いる場合には X 線の領域になる．**X 線回折法**でよく使用される Cu の K_α 線の波長は 1.542 Å であり，Cr の K_α 線の波長は 2.291 Å である．波動として物質粒子の de Broglie 波を用いるときには，$\lambda=h/p=h/(mv)$ であるから，

粒子の速度 v をある程度大きくし，しかも速度をそろえる必要がある．

X 線 回 折

X 線は物質中の電子と強く相互作用して散乱される．そのため，X 線回折法によって電子密度分布が調べられる．電子分布は一般に原子核を中心にして広がるから，電子密度分布の中心位置より原子核の位置が定められる．ただし，電子の数の少ない原子，とくに水素原子では，電子密度の中心がはっきりせず，X 線回折法からその位置を精密に決めるのは難しい．

中性子回折

原子番号の大きい原子の近くにある水素原子の位置の決定は，X 線回折法ではとくに難しい．このような水素原子の位置を精密に決めたいときには，**中性子回折法**が用いられる．原子炉で生じた高速の中性子を黒鉛などの減速材を用いて 4 km/s の速度にすると，その de Broglie 波長は約 1 Å になる．中性子は原子核と強く相互作用して散乱される．原子核による中性子の散乱は，原子核の種類にそれほど強くは依存しないが，スピン磁気モーメントには敏感に反応する．そのため，中性子回折法は磁気的秩序の研究に有力な方法である．

電 子 回 折

電子ビームを加速して波長 1 Å の de Broglie 波を作るには 150 V ぐらいの電位をかけるだけで十分である．ただし，実際の**電子回折法**では，加速前に電子がもつ速度のばらつきを相対的に小さくして単色性を増すために，もっと加速し，10 keV 以上の電子ビームを使うことが多い．電子は物質中の荷電粒子，すなわち電子および原子核と強く相互作用して散乱される．荷電粒子間の Coulomb 相互作用はきわめて強いため，試料が厚いと電子ビームは透過しない．したがって，X 線回折法では回折像が弱くて測定できないような薄膜や気体は，むしろ電子回折法の対象として適している．

気体の電子回折像は，同心円状の多数の環からなる．各環は細くしぼった入射ビームからある散乱角 θ だけずれた散乱ビームによって生じる．θ の

関数として散乱強度の曲線を測定し，適当な変換を加えると，**動径分布関数** $D(r)$ が求められる[2]．$D(r)$ は散乱の中心から r の距離の単位体積中に存在する他の散乱中心の散乱能を集めたものになる[a]．そのため，$D(r)$ に現われるピークは，試料（気体の場合は分子）中の原子間距離に対応し，これから分子構造が求められる．

電子回折法から求められる気体分子の構造と，X 線回折法による結晶中の分子の構造を比べると興味深い[b]．よく似ている例が多いが，中にはかなり異なるものもある．たとえば，ビフェニル $(C_6H_5)_2$ は，結晶中では分子全体が平面構造をとるが，気体では 2 個のベンゼン環が中央の CC 単結合のまわりに相互に回転し，よじれた配置をとる．これは，結晶中では分子間相互作用が働くため，分子の構造に影響が現われた例である．

電子ビームの単色化技術の向上によって低速の電子ビームによる回折像も得られるようになった．これを**低速電子回折法**（LEED）という．LEED はとくに固体表面上の原子配列の研究に有力な手法である．

平均原子間距離

分子や結晶中の結合原子間距離を，原子の種類と結合の型によって分類すると，それぞれほぼ一定の値になる傾向が認められる．表 5.4 に代表的な結合原子間距離の例を示す．共有結合の原子間距離を検討してみると，AB 型は AA 型と BB 型のほぼ平均に近い例が多い．そこで，各原子に固有の結合半径を想定し，**共有結合半径**とよぶ (表 5.5)．結合していない原子間の距離は，一般に結合原子間距離よりもずっと長い．どこまで接近できるかの限界は，分子結晶中の非結合原子間距離の最小値を調べることにより，そのおよその値が知られる．Pauling はこのようにして，分子中の原子の大きさを見積り，**van der Waals 半径**とよんだ (表 5.6)．この半径は，単結合の共有結合半径よりも，ほぼ 0.8 Å 長いとみてよい．イオン結晶中のイオン間の距離も，各イオンに割当てた半径（**イオン半径**）の和によってよく表わされる例が多い．表 5.7 に，O^{2-} の半径を 1.40 Å にとった場合のイオン半径の値を

---

a）　各原子対について，個々の原子に固有な**原子散乱能**の積に比例する寄与がある．

b）　種々の分子や結晶の構造のデータは，化学便覧（丸善）を参照するとよい．

表 5. 4　結合原子間距離

結合型	分　子	距離/Å	結合型	分　子	距離/Å
H—C	CH_4	1.092	C—F	CH_3F	1.383
H—O	H_2O	0.958		H_2CCHF	1.348
H—N	NH_3	1.012		HCCF	1.279
H—F	HF	0.931	C—Si	$Si(CH_3)_4$	1.875
Be—C	$Be(CH_3)_2$	1.698	C—P	$P(CH_3)_3$	1.841
B—C	$B(CH_3)_3$	1.578	C—S	CH_3SH	1.819
B—F	BF_3	1.307		$S(CH_3)_2$	1.802
B—Cl	BCl_3	1.742	C=S	HCHS	1.611
C—C	$C(CH_3)_4$	1.540		CS_2	1.553
C⎓C	C_6H_6	1.397	C—Cl	CCl_4	1.767
C=C	C_2H_4	1.339	N—F	NF_3	1.365
C≡C	C_2H_2	1.203	N—Cl	NCl_3	1.748
C—N	CH_3NH_2	1.471	O—O	HOOH	1.452
C=N	HNCO	1.209	O—F	OF_2	1.405
C≡N	HCN	1.153	F—Si	SiF_4	1.554
C—O	CH_3OH	1.421	F—P	PF_3	1.551
	CH_3OCH_3	1.410	F—S	SF_2	1.592
	CH_3COOH	1.360	Si—Cl	$SiCl_4$	2.019
C=O	HCHO	1.208	P—Cl	PCl_3	2.043
	CO_2	1.162	S—Cl	SCl_2	2.014
C—Al	$Al(CH_3)_3$	1.957	Al—Cl	$AlCl_3$	2.06

表 5. 5　単結合の共有結合半径/Å

H	0.3	C	0.77	N	0.70	O	0.66	F	0.64
		Si	1.12	P	1.10	S	1.04	Cl	0.99
		Ge	1.22	As	1.21	Se	1.17	Br	1.14
		Sn	1.40	Sb	1.41	Te	1.37	I	1.33

表 5. 6　van der Waals 半径/Å

H	1.20	N	1.5	O	1.40	F	1.35	He	1.50	Xe	2.20
C	1.70[a)]	P	1.9	S	1.85	Cl	1.80	Ne	1.59	Rn	2.4
		As	2.0	Se	2.00	Br	1.95	Ar	1.91		
CH_3基	2.0	Sb	2.2	Te	2.20	I	2.15	Kr	2.01		

a)　C原子は芳香環の厚さの半分

表 5.7　イオン半径/Å

電子数(型)	希ガス型等電子イオン										
2 (He)				H^-	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}	O^{6+}	
				1.5	0.68	0.33	0.22	0.15	0.12	0.10	
10 (Ne)	C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}
	1.60	1.40	1.40	1.36	0.97	0.66	0.49	0.47	0.33	0.29	0.25
18 (Ar)	Si^{4-}	P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Mn^{7+}
	1.98	1.90	1.85	1.81	1.33	0.99	0.81	0.68	0.59	0.49	0.44
36 (Kr)		As^{3-}	Se^{2-}	Br^-	Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	Tc^{7+}
		2.05	2.00	1.96	1.52	1.16	0.92	0.79	0.69	0.62	0.56
54 (Xe)			Te^{2-}	I^-	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}				
			2.24	2.20	1.70	1.36	1.14				
非希ガス型	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^+	Ag^+	Au^+	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
イオン	0.64	0.69	0.96	1.26	1.37	0.95	0.74	1.11	0.62	0.81	0.95

示す[a)].

5.4　各種のモーメントと分子構造

回転スペクトル

分子構造の決定には分光法も用いられる．ここでふれる**回転スペクトル**の方法は，比較的少数の原子からなる分子（あるいは遊離基）の構造を精密に決める有力な方法である．まず二原子分子を例にとり，回転スペクトルが現われる仕組みを調べよう．

二原子分子の回転エネルギー準位は，次式で与えられる．

$$E_{\mathrm{rot}} = J(J+1)(\hbar^2/2I) \qquad (J = 0, 1, 2, \cdots) \tag{5.18}$$

J は回転の量子数であり，I は慣性モーメントである．二原子分子 AB の慣性モーメントは次式で表わされる．

a)　O^{2-} の半径を 1.26 Å にする方がよいとする説もある．その場合には，表 5.7 の値から陰イオンは 0.14 Å 差し引き，陽イオンは 0.14 Å 加えるとよい．表 5.7 の値は Pauling が最初に決めた伝統的な値に近い．

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 = \mu r^2 \tag{5.19}$$

ここで r_A, r_B は重心と各原子 A, B までの距離であり，両者の和は原子間距離 r に等しい．各原子の質量 m_A, m_B を用いると，r と r_A, r_B の間には次の関係がある．

$$r_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} r, \quad r_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} r \tag{5.20}$$

また，換算質量 μ は次式で与えられる．

$$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B) \tag{5.21}$$

電子状態と振動状態は変化せずに回転状態のみが変化する遷移を，**純回転遷移**という．純回転遷移の起こりやすさを調べるために，その遷移確率を求めてみよう．遷移の前後の状態の波動関数 $\boldsymbol{\Phi}_i, \boldsymbol{\Phi}_j$ はそれぞれ次のように表わされる．

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Phi}_i &= \psi_{\mathrm{elec}} \varphi_{\mathrm{vib}} Y_{J,K}(\theta, \varphi) \\ \boldsymbol{\Phi}_j &= \psi_{\mathrm{elec}} \varphi_{\mathrm{vib}} Y_{J',K'}(\theta, \varphi) \end{aligned} \tag{5.22}$$

ここで，$\psi_{\mathrm{elec}}, \varphi_{\mathrm{vib}}, Y_{J,K}$ はそれぞれ電子，振動，回転の波動関数である．回転の波動関数 $Y_{J,K}$ と $Y_{J',K'}$ は球面調和関数であり，分子の配向角，θ と φ の関数である．$\boldsymbol{\Phi}_i$ と $\boldsymbol{\Phi}_j$ の間の電気双極子遷移の遷移確率は，次式で与えられる遷移モーメント $\boldsymbol{m}_{ji}$ の 2 乗に比例する（式 (3.74) (3.75) 参照)．

$$\boldsymbol{m}_{ji} = \langle \varphi_{\mathrm{vib}} | \varphi_{\mathrm{vib}} \rangle \langle Y_{J',K'} | \bar{\boldsymbol{\mu}} | Y_{J,K} \rangle \tag{5.23}$$

ここで，$\bar{\boldsymbol{\mu}} = \langle \psi_{\mathrm{elec}} | \boldsymbol{\mu} | \psi_{\mathrm{elec}} \rangle$ は分子の電気双極子モーメントを表わすベクトルであり，その向きは分子の配向 (θ, φ) に依存する．式 (5.23) より，純回転遷移による**純回転スペクトル**について，以下の規則が得られる．

(i) 純回転遷移がスペクトル線として現われる（遷移が許容される）ためには，分子が電気双極子モーメントをもつ ($\bar{\boldsymbol{\mu}} \neq 0$) ことが必要である（純回転遷移のスペクトル線の強度は電気双極子モーメントの 2 乗に比例する)．

(ii) 量子数の変化が次の選択則に従うとき，遷移が許容される．

$$\Delta J = J - J' = \pm 1, \quad \Delta K = K - K' = 0, \pm 1 \tag{5.24}$$

(iii) 各スペクトル線に対応する遷移エネルギー ΔE は次式で与えられる．

$$\varDelta E = E_{\mathrm{rot}}(J+1) - E_{\mathrm{rot}}(J) = (J+1)\hbar^2/I \qquad (5.25)$$

(iv)　吸収または放出される光子のエネルギーは，公差 $\hbar^2/I$ の等差数列 ($h\nu=\hbar^2/I, 2\hbar^2/I, 3\hbar^2/I, \cdots$) となり，等間隔のスペクトル線が現われる．

二原子分子の純回転スペクトル（単に**回転スペクトル**ともいう）は，通常，マイクロ波または遠赤外線の領域の電磁波の吸収・放出として観測される．等間隔の多数のスペクトル線を解析することにより，慣性モーメント I の値がきわめて精密に求められる．試料分子の同位体組成がわかれば，各原子の質量は正確に知られるから，式 (5.19) より原子間距離が決定される．これよりも解析はずっと複雑になるが，回転スペクトルの方法は，多原子分子にも適用され，気体分子の構造決定に利用される．

HCl 分子には，同位体組成が異なる $^1H^{35}Cl$, $^1H^{37}Cl$ などがあるが，これらの慣性モーメントは異なるため，それぞれの回転スペクトルははっきりと区別される．結合が形成される原因は荷電粒子間の Coulomb 相互作用にあるから，結合原子間距離は同位体組成によらず一定とみなして差しつかえない．これらの特徴を利用すると，OCS のような直線型三原子分子の構造を次のようにして決めることができる．2 種の OCS 分子，$^{16}O^{12}C^{32}S$ と $^{16}O^{12}C^{34}S$ の回転スペクトルを測定し，慣性モーメントをそれぞれ求めて連立方程式を解くと，両者に共通な原子間距離として，r_{OC} と r_{CS} が求められる．

遠い天体や宇宙空間からやってくる電波に含まれる回転スペクトルは，電波天文学の研究対象であり，宇宙の謎を解く手がかりを与える（表 5.8）．

試料に強い電場をかけたときにエネルギー準位の間隔が変化する現象を，**Stark 効果**という．回転準位に対するこの効果の大きさは，双極子モーメントによって決まる．そのため，回転スペクトルに対する Stark 効果の解析から，分子の双極子モーメントが高精度で求められる．この方法が利用できな

表 5.8　回転遷移が観測された星間分子

CH^+	CO	HCN	H_2O	HCHO	CH_3OH	HC_3N
CN	NO	HNC	H_2S	HCOOH	CH_3NH_2	HC_5N
CH	SO	HNO	NH_3	NH_2CHO	CH_3CN	HC_7N
OH		OCS			CH_3CHO	HC_9N

$HC_{2n+1}N$ ($n=1, 2, \cdots$) は，CN 基をもつ直線型分子である．$n=2, 3, 4$ の分子は地上では未知であったが，電波天文学の進歩により，宇宙空間において発見された．

いほど複雑な分子の双極子モーメントは，次に述べる巨視的方法によって測定される．

誘電率と双極子モーメント

面積 S の 2 枚の極板を間隔 d で平行に配置して得られるコンデンサーの電気容量 C は，極板間の媒質の誘電率を ϵ とすると，次式で与えられる．

$$C = \epsilon S/d \tag{5.26}$$

ここで，媒質が真空ならば真空の誘電率 ϵ_0 を用いる．S と d を一定にして C を測定すると，種々の媒質の誘電率の比が調べられる．$\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ を**比誘電率**という．

Debye（1912 年）は電気双極子モーメントをもつ**有極性分子**の気体について次式を導いた[a]．

$$P_M = \frac{\epsilon/\epsilon_0 - 1}{\epsilon/\epsilon_0 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{1}{3}\frac{L}{\epsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{5.27}$$

M は分子のモル質量（1 mol 当りの質量），ρ は気体の密度，L は Avogadro 定数，k は Boltzmann 定数であり，P_M は**モル分極**とよばれる．P_M の大きさは，分子に固有な分極率 α および電気双極子モーメント μ に依存し，$\mu \neq 0$ の場合は絶対温度 T によって変化する．分極率 α を ϵ_0 で割った量は体積と同じ単位で表わされる．$\alpha/(4\pi\epsilon_0)$ の大きさは，分子全体の電子分布の広がりの目安を与え，分子の体積のよい指標となる．式（5.27）の右辺に α が含まれるのは，電場 E によって，分子に**誘起双極子モーメント** μ_i が生じるためである．

---

a)（Debye の式の誘導）電場 $\boldsymbol{E}$ の下での分極を $\boldsymbol{P}$ とすると，$\boldsymbol{P} = (\epsilon - \epsilon_0)\boldsymbol{E}$ …(1)．電場と分極によって生じる反作用電場（**Lorentz 場**）$\boldsymbol{P}/3\epsilon_0$ を考慮した実効電場を $\boldsymbol{E}'$ とすると，$\boldsymbol{E}' = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}/3\epsilon_0$ …(2)．実効電場 $\boldsymbol{E}'$ の下で，分極率 α の分子に誘起される双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}_i$ は，$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha\boldsymbol{E}'$ …(3)．分子に固有の双極子モーメント μ が，$\boldsymbol{E}'$ の作用でその方向に配向する傾向を示すことによって生じる**配向双極子モーメント**を $\boldsymbol{\mu}_o$ とすると，$\boldsymbol{\mu}_o = \beta\boldsymbol{E}'$ …(4) と表わされる．ここで，分子の配向についても運動エネルギーの Boltzmann 分布と同様に，エネルギーが U であるものの割合は $\exp(-U/kT)$ に比例する（Boltzmann の分布則）と考えると，$\beta = \mu^2/3kT$ となることが示される．分極 $\boldsymbol{P}$ は $\boldsymbol{\mu}_i$ と $\boldsymbol{\mu}_o$ によって生じるから，単位体積中の分子数を N とすると，$\boldsymbol{P} = N(\boldsymbol{\mu}_i + \boldsymbol{\mu}_o) = N\alpha'\boldsymbol{E}'$ …(5)．ここで $\alpha' = \alpha + \beta$ である．密度 ρ と分子のモル質量 M を用いると，$N = \rho L/M$ …(6) となるから，(2)(5) より，$\boldsymbol{P} = N\alpha'(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}/3\epsilon_0)$ …(7)．1 mol 当りの分極 $\boldsymbol{P}_M = \boldsymbol{P}M/\rho$ を導入し，(1) を使い，$\alpha' = \alpha + \mu^2/3kT$ を代入すると Debye の式（5.27）が得られる．

$$\mu_i = \alpha E \tag{5.28}$$

式 (5.27) の温度に依存する項 $\mu^2/(3kT)$ は，分子の配向が，熱運動による乱雑な分布から，電場をかけた方向にそろうようにずれる効果による．温度が高いほど熱運動によるかく乱作用が強くなり，この項の寄与は小さくなる．

比誘電率 $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ の測定を種々の温度で行い，Debye の式 (5.27) を用いると，α と μ の値が求められる (表 5.9，表 5.10)．

分子の双極子モーメントは，各結合に割当てた**結合モーメント**のベクトル和によって説明される例が少なくない．たとえば，ジクロロベンゼンの 3 種の異性体の双極子モーメントは，クロロベンゼンの双極子モーメントから推定される CCl 結合の結合モーメント 1.71 D を用いて次のように計算される．*p*-ジクロロベンゼンでは結合モーメントが打消し合うため 0 D (実測値 0

表 5.9　分子の分極率 $(\alpha/4\pi\epsilon_0)/10^{-30}\ \mathrm{m^3}$

H_2	0.819	CO	1.98	H_2O	1.48
N_2	1.77	HF	0.51	NH_3	2.22
O_2	1.66	HCl	2.63	CCl_4	10.5
Cl_2	4.61	HBr	3.61	CH_3Cl	4.53
CO_2	2.63	HI	5.45	C_6H_6	10.4

表 5.10　分子の双極子モーメント/D (Debye)[a)]

LiH	5.88	H_2O	1.85	HCN	2.99	CH_2Br_2	1.43	CF_3I	0.92
HF	1.82	H_2S	0.97	C_6H_6	0.00	CH_2I_2	1.15	CH_3CN	3.92
HCl	1.08	NH_3	1.47	CH_4	0.00	CH_3F	1.82	CH_3NO_2	3.50
HBr	0.80	PH_3	0.58	CF_4	0.00	CH_3Cl	1.88	CH_3OH	1.71
HI	0.42	AsH_3	0.18	CHF_3	1.60	CH_3Br	1.83	C_6H_5OH	1.70
LiF	6.28	NF_3	0.23	$CHCl_3$	0.90	CH_3I	1.60	$C_6H_5NO_2$	4.02
NaF	8.16	HCN	2.99	$CHBr_3$	1.00	$CClF_3$	0.46	C_6H_5Cl	1.71
LiCl	7.43	BF_3	0.00	CHI_3	0.8	CCl_3F	0.45	*o*-$C_6H_4Cl_2$	2.52
NaCl	9.00	OCS	0.71	CH_2F_2	1.96	CBr_3F	0.58	*m*-$C_6H_4Cl_2$	1.68
CO	0.11	CS_2	0.00	CH_2Cl_2	1.54	$CBrF_3$	0.65	*p*-$C_6H_4Cl_2$	0.00

a)　1 C の正負の電荷が 1 m 離れて位置するとき，電気双極子モーメントの大きさは 1 C m である．1 D (Debye) $= 3.336 \times 10^{-30}$ C m は，およそ分子 1 個の双極子モーメントの大きさに近く，使いよい．正負の素電荷が 1 Å 離れているとき，4.8 D となる．

D)，o-ジクロロベンゼンでは，$1.71\times\cos 30°\times 2=2.96$ D（実測値 2.52 D），m-ジクロロベンゼンでは，$1.71\times\cos 60°\times 2=1.71$ D（実測値 1.68 D）となり，実測値がよく説明される．

双極子モーメント μ のデータは，しばしば分子構造について有益な情報をもたらす．たとえば，大きな μ をもつことから，H_2O 分子は非直線型，NH_3 分子は非平面型分子であることが示される．逆に，$\mu=0$ であることから，$HgCl_2$, CS_2 は直線型分子であり，BF_3 は平面型分子であることがわかる．また，結合モーメントの加成性を用いることにより，種々の異性体が区別される．

磁気的性質と磁気モーメント

一般に，強い磁場の下では，物質は磁気を帯び，**磁気モーメント**（磁気双極子モーメント）を示す．単位体積当りの磁気モーメントを**磁化**といい，これと磁場の強さの比を**磁化率**（χ）という．多くの物質は，磁場をかけるとそれを打消すように（$\chi<0$）磁化される．これを**反磁性**といい，このような物質を一般に**反磁性体**という．O_2, NO, NO_2, $K_3Fe(CN)_6$，種々の遊離基などは，磁場と同じ向きに強く磁化され（$\chi>0$），磁場を取り去ると磁化は消える．これを**常磁性**といい，このような物質を**常磁性体**という．このほか，Fe, Co, Ni 原子を含む系は，非常に強く磁化されて，磁場を取り去っても磁化を残すなど，非常に大きい磁化率と複雑な**磁化曲線**（磁化の大きさと磁場の大きさを表わす曲線）を示す．これを**強磁性**という．このような物質は**強磁性体**とよばれ，磁石になる．

モル質量 M，密度 ρ を用い，**モル磁化率** $\chi_M=\chi M/\rho$ を導入すると，χ_M は P_M に対する Debye の式（5.27）とよく似た次の式に従う．

$$\chi_M = L\left(\alpha_M+\frac{\mu_M{}^2}{3kT}\right) \qquad (5.29)$$

α_M は**磁気分極率**とよばれ，常に負である．これは，外部磁場を打消すように，物質中の電子の運動が変化することによる．磁気モーメント μ_M は，磁場の向きに配向する傾向を示すため，温度に依存する因子を伴って，式（5.29）に現われる．磁化率の大きさは，電磁石の磁場によって試料が受ける力

として測定されることが多い．反磁性の分子は斥力を受け，磁気モーメントをもつ分子は $\chi_M>0$ となって，磁場により引力を受ける．分子の μ_M は主として不対電子のスピンによる．全電子のスピン量子数を S とすると（不対電子数 0, 1, 2 に対し，$S=0, 1/2, 2/2, 3/2$），μ_M はスピン磁気モーメントに相当するため，

$$\mu_M = 2\sqrt{S(S+1)}\,\mu_B. \tag{5.30}$$

ここで $\mu_B=9.274\times10^{-24}\,\mathrm{J\,T^{-1}}$ は磁気モーメントの原子的な単位であり，**Bohr 磁子**とよばれる．単位として用いられる T は，**磁束密度**（$\mathrm{kg\,s^{-1}A^{-1}}$）を表わし，テスラ（Tesla）とよばれる．磁化率の測定は，不対電子数を知る手がかりを与えるため，分子や錯イオン[a]の構造を調べるのに役立つ．

磁気モーメントと磁場の相互作用によって，磁気量子数に関する縮重が解け，エネルギー準位が分裂する現象を，**Zeeman 効果**という．電子スピンまたは核スピンが原因で縮重した準位を磁場によって分裂させ，分裂した準位間の遷移に相当する電磁波の吸収信号を得ることにより，電子スピンまたは核スピンに関する情報が得られる．実際には，電磁波の波長を固定して磁場の強さを変え，ちょうど電磁波に共鳴する準位分裂を起こすときの磁場の強さを調べる方法が用いられる．この方法は，**電子スピン共鳴法**（ESR）および**核磁気共鳴法**（NMR）とよばれ，分子構造の研究や種々の分析の目的に利用される．

吸光係数と遷移モーメント

気体や希薄溶液などの濃度 c が一様な領域を，距離 l だけ電磁波が通過するとき，その前後の電磁波の強度 I_0 と I（$I_0 \geqq I$）の間には，一般に次の関係が成り立つ．

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad (5.31\text{-a}) \qquad \text{または} \qquad \log_{10}(I_0/I) = \epsilon c l \quad (5.31\text{-b})$$

常用対数で表わされる量，$\log_{10}(I_0/I)$ を，**吸光度**という．吸光度は通過距離 l に比例する．これを **Lambert の法則**という．また，吸光度は濃度 c に比

a）$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $AuCl_4^-$ などでは，中心の金属陽イオンに，非共有電子対をもつ NH_3, CN^-, Cl^- などが**配位子**として配位し，電荷移動型の電子対結合を作っている．この種のイオンを**錯イオン**という．

例する．これを**Beerの法則**という．Beerの法則は濃度が小さいときはよく成り立つが，高濃度ではずれが生じることが多い．式（5.31）は，これらの法則を組み合せたものであり，**Lambert-Beerの法則**とよばれる．lをcmで，cをmol/lで表わすと，比例定数ϵは10^3 cm^2mol^{-1}の単位の量となる．このϵは，電磁波の波長および試料の種類に依存する量であり，**モル吸光係数（モル吸収係数）**とよばれる．気体や溶液の吸収スペクトルは，ϵを波長λまたは振動数νに対してプロットして示す．吸収線あるいは吸収帯の全体にわたってϵを積分したものは，遷移の振動子強度fと結びつけられる[a]．

$$f=\frac{4\ln 10\ mc\epsilon_0}{Le^2}\int\epsilon(\nu)\,d\nu \tag{5.32}$$

ここで，mは電子の質量，cは光速度，ϵ_0は真空の誘電率，LはAvogadro定数，eは電気素量である．振動子強度の公式（3.80）と振動数条件より，

$$f=(8\pi^2m\nu/3he^2)|\boldsymbol{m}_{ji}|^2 \tag{5.33}$$

となるから，遷移モーメントの大きさ$|\boldsymbol{m}_{ji}|$は実測される吸収スペクトルに基づいて決められる．

遷移モーメント$\boldsymbol{m}_{ji}$の向きも含めたより詳しい解析は，偏光特性を調べることによって行われる．この目的には，分子の向きが固定された試料が適している．遷移の種類によって，遷移モーメントの方向は分子に固定した軸に対して一般に異なる．そのため，偏光特性は，遷移の種別を決めたり，逆に，分子の配向を定めるために有益な情報をもたらす．また，大きな遷移モーメントを与える部分を複数もつ系では，それらの相互作用によって生じるスペクトル上の特徴を調べることにより，部分間の距離や相対配向がわかる．これは，光学活性をもつ複雑な化合物の絶対構造の決定に，とくに役立つ．

---

a）　波数σ/cm^{-1}を用いると，式（5.32）は次のようになる．

$$f=4.32\times10^{-9}\int\epsilon(\sigma)\,d\sigma$$

5.5　振動スペクトルと分子振動

赤外スペクトル

室温では，分子の大多数は振動エネルギー準位の基底状態（振動量子数 $v=0$ の状態）にある[a]．振動エネルギー準位の間隔（振動のエネルギー量子）に相当する電磁波は，ふつう，赤外線の領域にある．この大きさの光子を $v=0$ の状態の分子が吸収すると，$v=1$ の状態に遷移し，分子振動の励起が起こる．このほか，分子振動の励起は，加熱，反応，イオン化，電子励起などに伴って起こる．振動励起状態の分子は，他の物質との相互作用（振動エネルギー移動）または直接の発光過程（赤外発光）により，振動励起エネルギーを失う．

分子の種々の基準振動のうち，赤外線の授受を起こしやすい振動は**赤外活性**であるといい，そうでない振動は**赤外不活性**であるという．**赤外吸収スペクトル**には，**赤外活性振動**は強い吸収線を与える．**赤外不活性振動**は弱い吸収線を与えるか，または観測されない．活性・不活性の区別は，遷移モーメントによって決まる．

電子状態が等しく，振動状態の異なる二つの状態 Φ_i と Φ_j について，遷移モーメントを調べてみよう．Φ_i と Φ_j はそれぞれ次のように表わされる．

$$\Phi_i = \psi_{\mathrm{elec}}\varphi_{\mathrm{vib}}\phi_{\mathrm{rot}}, \quad \Phi_j = \psi_{\mathrm{elec}}\varphi_{\mathrm{vib'}}\phi_{\mathrm{rot'}} \tag{5.34}$$

ここでは簡略化して形式的に二原子分子として扱い，$\mathrm{vib}=v$, $\mathrm{vib'}=v'$ $(v\neq v')$, $\phi_{\mathrm{rot}}=Y_{J,K}$, $\phi_{\mathrm{rot'}}=Y_{J',K'}$ とする．遷移モーメント $\boldsymbol{m}_{ji}$ は基準座標 Q に関する積分を含む次の形に表わされる．

$$\boldsymbol{m}_{ji} = \langle\Phi_j|\hat{\boldsymbol{\mu}}|\Phi_i\rangle = \int\varphi_v{}^*(Q)\,\varphi_{v'}(Q)\langle Y_{J',K'}|\bar{\boldsymbol{\mu}}(Q)|Y_{J,K}\rangle dQ \tag{5.35}$$

ここで，$\bar{\boldsymbol{\mu}}(Q)=\langle\psi_{\mathrm{elec}}(Q)|\hat{\boldsymbol{\mu}}(Q)|\psi_{\mathrm{elec}}(Q)\rangle$ は，基準座標の値が Q のときの電気双極子モーメントである．平衡点 $(Q=0)$ で $\bar{\boldsymbol{\mu}}$ を展開すると次のようになる．

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}(Q) = \bar{\boldsymbol{\mu}}^\circ + \bar{\boldsymbol{\mu}}'Q + \bar{\boldsymbol{\mu}}''Q^2/2 + \cdots \tag{5.36}$$

純振動遷移では，$v\neq v'$, $J=J'$, $K=K'$ であり，φ_v と $\varphi_{v'}$ の直交性より，$\bar{\boldsymbol{\mu}}^\circ$

---

a)　これは振動エネルギーにも Boltzmann の分布則（p. 106, p. 267 参照）が適用されることによる．高温ほど，また，振動のエネルギー量子が小さいほど，励起状態に分布する割合は大きくなる．

は消える．したがって，純振動遷移について次の選択則が得られる．

（i） 基準座標 Q に対する双極子モーメントの変化 $(\bar{\boldsymbol{\mu}}', \bar{\boldsymbol{\mu}}'', \cdots)$ が大きいほど強い遷移となる．$\bar{\boldsymbol{\mu}}$ の微分がすべて消えるときは，遷移は禁止される．

（ii） 振動の量子数の変化が次式に従うときのみ遷移が許容される．

$$v' = v \pm 1 \qquad \text{または} \qquad \Delta v = v' - v = \pm 1 \tag{5.37}$$

規則の（ii）は，式（5.35）に含まれる次の積分が消えずに残るための条件である．

$$\langle v|Q|v'\rangle = \int \varphi_v{}^*(Q)\, Q\, \varphi_{v'}(Q)\, dQ \tag{5.38}$$

この積分は，調和振動子の波動関数を用いて計算すると，式（5.37）が満たされるときにのみ 0 でない値をもつ．実際には，調和振動子からのずれ（非調和性）があるため，上の規則が破れ，$\Delta v = \pm 2$（2 倍音）の線が観測されることがある．また，Morse ポテンシャルをあてはめると，$\Delta v = \pm 1$ の**基本音**に加えて**倍音**を測定することにより，**非調和定数** x_e が求められ，これから結合エネルギー D_e が定められる．

赤外スペクトルを高分解能の装置で測定すると，純振動遷移のほかに，回転遷移も伴い，**回転構造**が現われる．これを**振動回転スペクトル**という．振動回転スペクトルの回転構造は，$\Delta J = \pm 1$ の規則に従う．純振動遷移に相当する線（$\Delta J = 0$）を **Q 枝**，$\Delta J = -1$ で分子の回転運動の**脱励起**に相当する一群の線を **P 枝**，$\Delta J = +1$ で分子の回転励起が高まる一群の線を **R 枝**とよぶ．CO_2 や C_2H_2 などの無極性の分子の原子間距離は，振動回転スペクトルから求められる．

Raman スペクトル

分子の励起，脱励起は電磁波の散乱によっても起こり，電磁波の振動数 ν は散乱に伴って $\nu'(\nu' \neq \nu)$ に変化する．この現象を **Raman 散乱**（**Raman 効果**）といい，振動数の変化 $\Delta\nu = \nu' - \nu$ を **Raman シフト**という．Raman 散乱により，光子のエネルギーは，$h\nu$ から $h\nu'$ に変り，同時に分子のエネルギー準位は $E_i{}^\circ$ から $E_j{}^\circ$ に変化する．このとき，エネルギー保存則が成り立つため，分子と光子を合わせた全体の始状態のエネルギー $E_i = E_i{}^\circ + h\nu$ と

終状態のエネルギー $E_j = E_j^\circ + h\nu'$ は互いに等しい．

$$E_i = E_j \quad (5.39\text{-a}) \qquad E_i^\circ + h\nu = E_j^\circ + h\nu' \quad (5.39\text{-b})$$

Raman 散乱の遷移確率 w は，電磁場と物質系の相互作用を，摂動の $\hat{H}'$ の 2 次の効果まで取り入れることにより求められ，次式で表わされる．

$$w = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_k^{(k \neq i)} \frac{\langle j|\hat{H}'|k\rangle \langle k|\hat{H}'|i\rangle}{E_k - E_i}\right|^2 \rho \qquad (5.40)$$

右辺の和は，すべての可能な中間状態についてとる．$\langle j|\hat{H}'|k\rangle$ と $\langle k|\hat{H}'|i\rangle$ は遷移モーメントと関係づけられる．両者が同時に 0 にならない中間状態 k があれば，Raman 散乱は許容される．

式 (5.39-b) で，$h\nu = h\nu'$ とすると，$E_i^\circ = E_j^\circ$ となり，分子の状態は変化しない．実際にこのような光散乱はふつうによく見られる現象であり，Raman 散乱よりもたいてい 1000 倍以上も強い．これを **Rayleigh 散乱**という．レーザーなどの強力な単色光を用い，Rayleigh 散乱の影響を除く工夫をして散乱光の分光を行うと，**Raman スペクトル**が得られ，$\Delta v = \pm 1$ の**振動 Raman 遷移**，$\Delta J = \pm 2$ の**回転 Raman 遷移**などが観測される．観測されるスペクトル線のうち，光子のエネルギーが減少 ($h\nu' < h\nu$) し，分子が励起 ($E_j^\circ > E_i^\circ$) されるものを **Stokes 線**といい，逆に，光子のエネルギーが増加 ($h\nu' > h\nu$) し，分子が脱励起 ($E_j^\circ < E_i^\circ$) されるものを**反 Stokes 線**という．回転 Raman スペクトルでは，Stokes 線と反 Stokes 線が Rayleigh 線を間にはさんで鏡像のようになって観測される．振動 Raman スペクトルでは，室温の条件で分子振動が励起されている割合が低いため，反 Stokes 線は一般に弱く，Stokes 線のみが観測の対象となる．

Raman 散乱の強度は，分子の分極率と関係がある．振動 Raman 散乱では，種々の基準振動のうち，基準座標の変化によって分極率が大きく変化するものほど強いスペクトル線を与え，**Raman 活性**が強くなる．対称中心のある分子では，Raman 活性振動は赤外不活性であり，赤外活性振動は Raman 不活性である．これを**交互禁制則**という．そのため，対称中心のある分子の Raman スペクトルと赤外スペクトルは互いに相補的な関係になる．回転 Raman 散乱では，分極率に異方性がある（球対称でなく，方向に依存する）ことが許容されるための条件となる．回転の量子数変化に関する選択

則は，二原子分子では $\Delta J=\pm 2$ である．NH_3 などの対称コマ分子については，さらに $\Delta K=0$ の制約があるが，$\Delta J=\pm 2$ の遷移に加えて，$\Delta J=\pm 1$ の遷移も現われる．

Raman 散乱の強度は，式 (5.40) の和に寄与する項の分母を 0 に近づけるとくに強くなることがある．これを**共鳴 Raman 散乱**という．$E_k=E_k^\circ$，とすると，$E_i=E_i^\circ+h\nu$ であるから，この条件は，$h\nu=E_k^\circ-E_i^\circ$ となり，入射光子のエネルギーが，状態 i から k への遷移エネルギーに等しいことに相当する．共鳴 Raman 散乱法は，共鳴効果をもたらす励起状態（E_k° に相当する）の性質を調べる目的と，その高い強度（ときには通常 Raman 散乱の 10^4 倍以上になる）を利用して，生体物質などの複雑な分子の分析に用いられる．

Raman 散乱は，光子が物質に当ってエネルギーを変化させる非弾性散乱過程である．Stokes-Raman 線が生じる過程は，Compton 散乱とよく似ている．後者では，終状態において電子が物質中に束縛されずに飛び出してしまう点が前者と異なる．光子の代りに，電子や中性子の単色（単一エネルギーの）ビームを用いて物質による非弾性散乱の実験を行う方法も可能である．この方法はとくに試料が固体の場合によく用いられ，**エネルギー損失分光法**とよばれる．エネルギー損失スペクトルから，固体表面や吸着分子の振動エネルギー準位に関する情報が得られ，その構造が調べられる．

表 5.11 グループ伸縮振動の波数/cm^{-1}

O—H		3590～3680
	（水素結合）	3000～3570
N—H		3200～3500
	（水素結合）	3000～3500
C—H	(>C-H)	2850～3100
	(=C-H)	2950～3100
	(≡C-H)	3270～3305
	（芳香環）	～3030
	(CHO)	2700～2900
C=C		1570～1680
C=N		1610～1680
C=O		1580～1900
C—F		1000～1400
C—Cl		550～800
C—Br		500～700
C—I		～500
Si—H		2100～2300
C≡C		1970～2310
C≡N		2070～2280
C—N	(C-NO_2)	800～920
C—O	（アルコール）	1030～1090
C—O	（エステル）	1190～1250
C—C		700～1250

グループ振動

分子振動の振動数は，赤外スペクトルおよび振動 Raman スペクトル（Raman シフト $\Delta\nu$ が分子振動の振動数を与える）から求められるほか，後述する電子スペクトルの振動構造の解析からも得られる．データを整理してみると，振動様式のよく似た分子振動は互いに類似する振動数を示す傾向が認められる．その例を表 5.11 に示す．このように分類された振動は，分子内の置換基や骨格の特徴を反映するものであり，**グループ振動**とよばれる．

5.6　電子スペクトルと電子励起状態

紫外・可視吸収スペクトルと蛍・リン光スペクトル

紫外・可視光の領域の吸収・発光スペクトルは，一般に電子遷移に起因するため，**電子スペクトル**とよばれる．メタンや水などの単純な分子の電子スペクトルは紫外光の領域にある．大きくて複雑な発色団（多重結合，孤立電子対，遷移金属イオンなど）をもつ分子の電子スペクトルは可視光の領域になる．われわれの目に感じる色は，物質の電子スペクトルと関係が深い．シアニン色素の電子スペクトルを図 5.6 に示す．スペクトル中のピークは，π 電子共役系の HOMO から LUMO への遷移によるものであり，共役系の長さの増加とともに長波長へシフトする．このスペクトルのように，室温の溶液状態の電子スペクトルは，広がりをもった吸収帯（または発光帯）として観測されることが多い．実際には，純粋な電子遷移に伴って振動および回転準位の変化も起こるが，きわめて多数の線がほぼ連続的に出現することと，実験条件などの影響もあって，連続的なスペクトル曲線になる．原子数の少

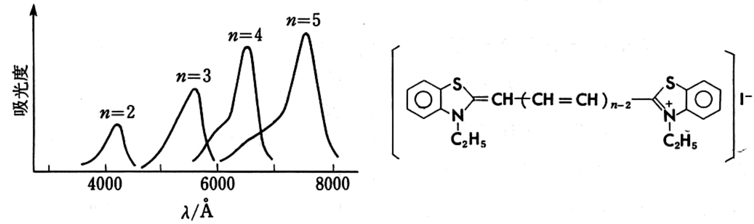


図 5.6　ベンゾチアゾール系シアニン色素（メタノール溶液）の吸収スペクトル

ない分子（C_2, CN など）の場合には，分解能の高い分光装置を使うと，振動・回転構造のきれいに分離された電子スペクトルが観測される．原子数が 10 個を越える場合についても，液体ヘリウム（1 atm で 4.2°K）などを用いて極低温の条件で測定すると，振動構造のよく分かれた電子スペクトルを得ることが可能である．また，**超音速分子ビーム**（気体分子が衝突せずに直進する距離よりも大きい半径をもつピンホールから，気体を真空中に噴射すると超音速分子ビームが得られる）の方法を用いると，極低温状態の孤立した気体分子の電子スペクトルの観測が可能になる．これとレーザーを組み合せると，10 原子以上の系についても，回転構造まで分離された電子スペクトルが得られる．

電子遷移によって励起された分子が長時間そのままの状態を保つことはほとんどない．励起状態の分子は何らかの過程でその励起エネルギーを失う．電子励起エネルギーの一部が，振動・回転エネルギーに変化する過程を，**内部変換**（**内部転換**）という．多原子分子の内部変換は，10^{-11}～10^{-14} s の時間内に起こる．励起エネルギーの質的変化が，スピン多重度の異なる電子状態を生じる過程は，**項間交差**とよばれる．これらの過程は，発光過程ではないため，**無放射過程**とよばれる．無放射過程により，分子が電子励起エネルギーを失うと，そのエネルギーは，多量の振動・回転エネルギーに変り，熱エネルギーとして散逸する．これを**無放射的失活**という．無放射過程によって基底状態に復帰するまで，ある程度の時間，励起状態にある分子は，自発放射または誘導放射による発光過程によってエネルギーを放出するか，または，他の分子にその励起エネルギーを渡す（分子間励起エネルギー移動）．自発放射の多くは**蛍光**とよばれる．蛍光は電子励起状態を生成するための励起を停止すると，ほとんどすぐに消えてしまう．蛍光の寿命は 10^{-9}～10^{-5} s の程度である．有機分子の三重項状態からの発光は，蛍光よりも長い寿命（10^{-3}～100 s 程度）をもち，**リン光**とよばれる．無機化合物の場合は，とくに無放射的失活の速度が遅く，熱エネルギーを周囲から供給されて，熱的活性化を経由して生じる発光を，リン光とよぶ．無機化合物のリン光には，1 日程度の長い残光を示すものもある．蛍光・リン光などの発光スペクトルにも，電子・振動・回転状態等の分子に固有な情報が含まれる．物質の示す色は，発

光・吸光ともに，個々の物質に固有であるため，電子スペクトルは種々の物質の検出・確認・定量に利用される．

金属錯体の電子スペクトル

遷移金属錯体の電子スペクトルは，錯体や錯イオンの示す多彩な色と関連して興味深い．Cr, Fe, Ni, Cu などの錯体の場合，中心金属原子（イオン）の 3d 電子の関与する準位が，配位子の種類，数，および，配置により，微妙な影響を受けるため，それが電子スペクトルに反映されて種々の色が現われる．

単独の原子（イオン）の d 準位は五重に縮重しているから，5 種類の d 軌道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) は球対称な環境の下ではすべて同じエネルギーをもつ（図 5.7-a）．ところが，配位子に囲まれると，配位子が作る電場（**配位子場**）の作用により，軌道エネルギーが変化し，縮重が解ける．たとえば，図 (5.7-b) の正八面体型錯体のように，x, y, z 軸上等距離のところに配位子があり，各配位子の負電荷が中心原子に対して同等の作用を及ぼすと，$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} のエネルギーは，d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} よりも高くなる．これは，軸方向に広がりをもつ $d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2} は強い斥力を受けるのに対し，他の d 軌道は軸上の配位子を避ける方向に電子分布をもつためである．ここで，z 軸上の配位子を 2 個取り去ると，平面正方形型の錯体になり，図 5.7-c のように準位の

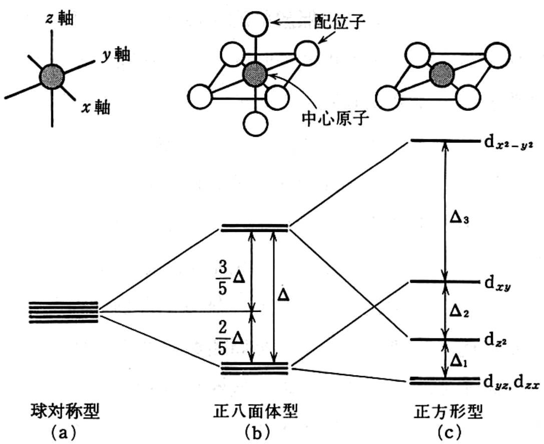


図 5.7　配位子場による d 準位の分裂

分裂が進む．分裂の間隔は，一般に中心原子と配位子の間の相互作用が強いほど大きくなる．これは主に配位子の性質によって決まる．配位子の強さについて次の順序が知られており，**分光化学系列**とよばれる．

$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^-$$

中心金属原子の d 電子数が 6 以下ならば，正八面体型では下の準位と上の準位のエネルギー差 Δ に相当する d-d 遷移が，錯体の色を支配する．図 5.7 で正八面体型から正方形型へ移行すると，d 電子数および電子配置によって，d-d 遷移エネルギーは，$\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ などに変り，顕著な色の変化を生じる．

振動プログレッションと励起分子の構造

電子スペクトルにはしばしば**振動プログレッション**とよばれる等間隔の一群の線が現われる．これは電子遷移に伴って，分子の構造が変化することと関係しており，**励起分子**（電子励起状態の分子）の構造を調べる手がかりを与える．

電子状態および振動状態の異なる二つの状態 $\Phi_{iv}, \Phi_{jv'}$ の間の電子遷移の確率を調べてみよう．$\Phi_{iv}, \Phi_{jv'}$ はそれぞれ次のように表わされる．

$$\Phi_{iv} = \psi_{\text{elec},i}\varphi_{\text{vib},v}\phi_{\text{rot}}, \quad \Phi_{jv'} = \psi_{\text{elec},j}\varphi_{\text{vib},v'}\phi_{\text{rot}} \tag{5.41}$$

電気双極子の演算子 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ を用いて遷移モーメント $\boldsymbol{m}_{jv',iv}$ を求める．

$$\boldsymbol{m}_{jv',iv} = \langle \Phi_{jv'}|\hat{\boldsymbol{\mu}}|\Phi_{iv}\rangle = \langle \varphi_{v'}\phi|\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}(Q)|\varphi_v\phi\rangle \tag{5.42}$$

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}(Q) = \langle \psi_j|\hat{\boldsymbol{\mu}}(Q)|\psi_i\rangle \tag{5.43}$$

ここで，elec, vib, rot 等の添字を省略して簡略化した．$\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}$ は，電子状態 i と j の間の基準座標 Q における電気双極子遷移モーメント（演算子）である．これを遷移前の基準座標 Q で展開すると，次のように書ける．

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}(Q) = \bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}{}^\circ + \bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}{}'Q + \bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}{}''Q^2/2 + \cdots \tag{5.44}$$

第 2 項以下を無視する近似（Condon 近似）を用い，式 (5.42) をさらに簡略化して表わすと，次式のようになる．

$$\boldsymbol{m}_{jv',iv} = \langle jv'|\hat{\boldsymbol{\mu}}|iv\rangle = \bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}{}^\circ\langle v'|v\rangle \tag{5.45}$$

したがって，遷移確率 w は次のようになる．

$$w \propto |\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}{}^\circ|^2|\langle v'|v\rangle|^2 \tag{5.46}$$

$\langle v'|v\rangle$ を**振動の重なり積分**または **Franck-Condon 重なり**といい，$F_{v'v}=$

$|\langle v'|v\rangle|^2$ を **Franck-Condon 因子**という．よって，電子遷移の確率は，遷移前の状態の平衡点における電気双極子遷移モーメントの2乗と Franck-Condon 因子の積に比例する．すなわち，Condon 近似によると，一つの電子遷移の振動構造の強度分布は Franck-Condon 因子によって定まる．

遷移の始状態を $v=0$ に限定し（室温付近以下で成り立つ），終状態を $v'=n(n=0,1,2,\cdots)$ とすると，各状態のエネルギーは次のように書ける．

$$E_{i0}=E_i^\circ,\quad E_{jn}=E_j^\circ+E_j(n) \tag{5.47}$$

$E_j(n)$ は終状態の振動励起エネルギーであり，E_i°, E_j° は各電子状態の振動基底状態のエネルギーである（ここでは回転エネルギーを省略する）．これより，遷移エネルギー $\Delta E=|E_{jn}-E_{i0}|$ は次のように表わされる．

$$\Delta E=|E_j^\circ-E_i^\circ|\pm E_j(n) \tag{5.48}$$

第1項は**純電子遷移エネルギー**とよばれる．複号の＋は吸光遷移に，－は発光遷移に相当する．第2項の $E_j(n)$ は終状態の振動エネルギー準位を反映し，これがスペクトル中に一群の振動プログレッションを与える．振動数 ν の調和振動子を考えると，$E_j(n)=nh\nu$ となるから，遷移エネルギーは次のようになる．

$$\Delta E=|E_j^\circ-E_i^\circ|\pm nh\nu \tag{5.49}$$

これが等間隔の振動プログレッションに対応する公式である．

調和振動子の振動プログレッションに対する Franck-Condon 因子 F_{n0} は，電子遷移に伴う分子振動の振動数の変化が小さいならば，次式で与えられる．

$$F_{n0}=[(\Delta Q)^2/2]^n(n!)^{-1}F_{00} \tag{5.50}$$

ΔQ は，終状態と始状態の平衡点のずれを表わし，二原子分子の場合，原子間距離の変化 Δr，換算質量 μ を用いて次のように表わされる[a]．

$$\Delta Q=2\pi(\mu\nu/h)^{1/2}\Delta r \tag{5.51}$$

$|\Delta Q|=0$ の場合は，$v=0$ から $v'=0$ への遷移（0-0 遷移）のみが現われる（図5.8）．$|\Delta Q|$ が少し大きくなると，単調に減衰するプログレッションとなる．$|\Delta Q|$ がさらに大きくなると，0-0 よりも 1-0 あるいは 2-0 遷移の方が強くなり，より多数のピーク（線）が現われる．このように，振動プログレッショ

a)　Hermite 多項式（1.50）の変数 t に相当する無次元の変位を，ΔQ として用いる．$t=\alpha x$ の変換式より，式（5.51）が得られる．

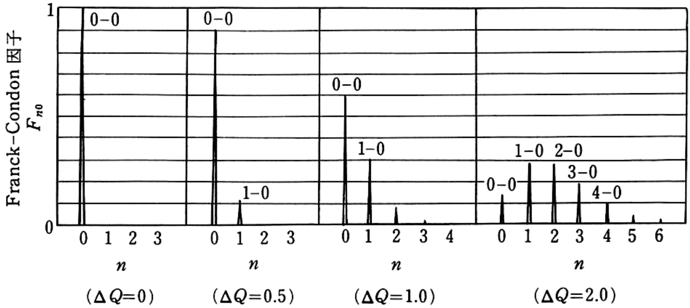


図 5.8 Franck-Condon 因子と振動プログレッション

ンには，遷移に伴う分子構造の変化が反映される．

禁制電子遷移の振動構造

Condon 近似で遷移確率が 0 となる電子遷移は，禁制電子遷移である．このような場合には，Condon 近似で無視されている項の効果により，分子振動の励起を伴う遷移が許容されて，しばしば複雑な振動構造をもつスペクトルが現われる．ベンゼンやナフタレンの電子スペクトルの最長波長吸収帯（α バンドとよばれる）がそのよい例である（図 5.9）．

式 (5.44) では簡略化して一つの分子振動の基準座標（Q）しか示していないが，どれか一つの基準振動に対して $\partial\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji}/\partial Q_k=(\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji})'_k \neq 0$ となれば，遷移モーメント $\boldsymbol{m}_{jv',iv}$ は次のように表わされ，遷移が可能となる．

$$\boldsymbol{m}_{jv',iv}=\langle jv'|\hat{\boldsymbol{\mu}}|iv\rangle=(\bar{\boldsymbol{\mu}}_{ji})'_k\langle v'|Q_k|v\rangle \qquad (5.52)$$

ここで Q_k をはさむ振動状態間の積分 $\langle v'|Q_k|v\rangle$ が 0 にならないことも，遷移が許容されるために必要である．基準振動は一般に多数あるので振動状態をより詳しく，$|v\rangle=|v_1v_2\cdots\rangle$ のように書くと，振動状態に関する積分は次のように表わされる．

$$\langle v'|Q_k|v\rangle=\left[\prod_l^{\text{全て}}\langle v'_l|v_l\rangle\right]\cdot\langle v'_k|Q_k|v_k\rangle/\langle v'_k|v_k\rangle \qquad (5.53)$$

調和振動子の近似を用いると，$\langle v'_k|Q_k|v_k\rangle$ は $v'_k=v_k\pm1$ のときのみ 0 でないことが示される．$\langle v'_l|v_l\rangle$ は Franck-Condon 因子と同様に，ΔQ_l と結びつけられ，$\Delta Q_l=0$ の基準振動については $v_l=v'_l$ でなければすべて 0 になる．遷

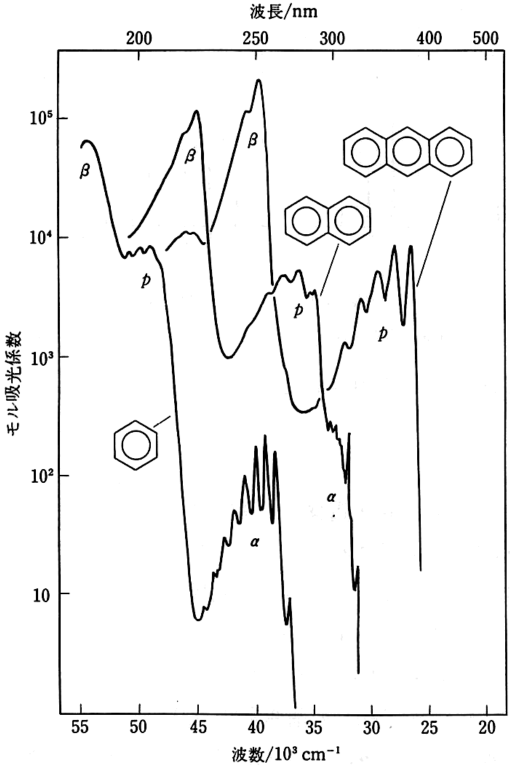


図 5.9　ベンゼン，ナフタレン，アントラセンの吸収スペクトル（ヘキサン溶液，室温）

移前に $|v\rangle=|0,0,\cdots\rangle$ の振動状態にあったとすると，遷移エネルギーは次の公式で与えられる．

$$\varDelta E = |E_j^\circ - E_i^\circ| \pm h\nu_k \pm n_a h\nu_a \quad (n_a = 0, 1, 2, \cdots) \tag{5.54}$$

ここで，第1項は純電子遷移エネルギーである．第2項の ν_k は，$(\bar{\boldsymbol{\mu}})'_k \neq 0$ となる基準振動の振動数であり，第3項の ν_a および n_a は，$\varDelta Q_a \neq 0$ となる基準振動の振動数および量子数である．複号の＋は吸光過程に，－は発光過程に対応する．

基準振動 k を伴って禁制遷移が許容される原因は，核の移動につれて電子波動関数が変化し，遷移モーメントに許容電子遷移の成分が混入してくることにある．Herzberg と Teller はこの機構を，摂動法を用いて詳しく調べた．

分子振動などの核の動きを仲介とする電子状態間の相互作用を，一般に**振電相互作用**という．振電相互作用は，電子状態間の混合により，電子スペクトルに複雑な振動構造をもたらすが，そのほかにも，電子の動きと核の動きが相互に関連する問題には常に顔を出し，超伝導などの興味深い現象においても重要な因子となる[a]．

5.7 電子分光法と分子軌道

電子分光法

通常の分光法では，電磁波の波長または光子のエネルギーを分析する．これに対して，電子の運動エネルギーを分析する方法を**電子分光法**という．電子分光法において，電子の運動エネルギーを分析する役目をするものを，電子エネルギー分析器という．これは，通常の分光法のプリズムや回折格子に相当し，透過できる電子のエネルギーを自在に設定して，特定のエネルギーの電子のみを選択的に通過させる機能をもつ．その仕組みは，質量分析計の分析器（図 5.1 参照）とよく似ていて，この場合は，速すぎる電子や遅すぎる電子は通過できず，特定の速さをもつ電子が出口スリットを通って検出器に入るようになっている．

一定エネルギーの電子を試料に照射し，散乱された電子が入射電子と比べて失ったエネルギーを調べる方法を，**電子エネルギー損失分光法** (EELS) という．これは入射した光子のエネルギー変化を調べる Raman 分光法に対応する．試料のイオン化に伴って放出された電子を分析する方法は，一般に**イオン化電子分光法**とよばれ，イオン化エネルギーの測定などに用いられる．これには，イオン化のエネルギー源として，X 線を照射する **X 線光電子分光法** (XPS)，紫外線を照射する**紫外光電子分光法** (UPS)，準安定励起原子を衝突させる **Penning イオン化電子分光法** (PIES) などがある．

---

a) 固体内の量子化された振動を**フォノン**という．固体内の量子化された電子の運動とフォノンとの相互作用も，振電相互作用の一種と考えてよい．

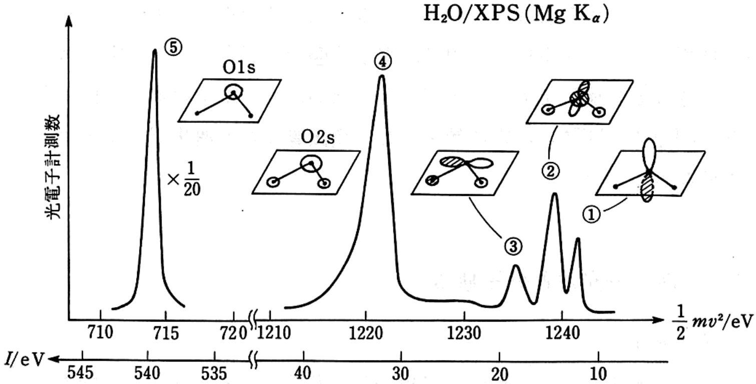


図 5.10　MgK$_\alpha$ 線（1253.6 eV）による H_2O 分子の X 線光電子スペクトル

表 5.12　H_2O 分子のイオン化エネルギー I と分子軌道の軌道エネルギー ϵ

XPS		*ab initio* MO 法	
ピーク	I/eV[a]	ϵ/eV[b]	MO の性格[c]
①	12.6	−13.59	$1b_1$(非結合性，$O2p_x$)
②	14.7	−15.19	$3a_1$(H-H 結合性，$O2p_z$)
③	18.5	−19.25	$1b_2$(O-H 結合性，$O2p_y$)
④	32.2	−36.80	$2a_1$(結合性，O2s)
⑤	539.9	−558.34	$1a_1$(内殻，O1s)

a)　実測された各ピークの頂点についての値（垂直イオン化エネルギー）.

b)　4-31 G 基底関数による *ab initio* SCF MO 法による.

c)　$1b_1$, $3a_1$等は対称性による分類記号（図 3.15 参照）. O 原子の軌道の寄与を最後に示した. 詳細は図 4.32 参照.

イオン化エネルギーと軌道エネルギー

Mg の固有 X 線（K$_\alpha$ 線：1253.6 eV）を光源に用いて測定した H_2O 分子の **X 線光電子スペクトル**を図 5.10 に示す. イオン化エネルギー I は, 用いた光子のエネルギー $h\nu$ から光電子のエネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ を差し引くことによって求められる.

$$I = h\nu - \frac{1}{2}mv^2 \tag{5.55}$$

図のスペクトル中の 5 個のピークから求めた I の値を, 表 5.12 に示す. 第

3 章で学んだ Koopmans の定理によると，分子軌道の軌道エネルギー ϵ_i は，その軌道から電子 1 個を取り去るに要するイオン化エネルギー I_i と関係づけられる．

$$I_i = -\epsilon_i \tag{5.56}$$

表 5.12 に *ab initio* MO 法によって求められた ϵ_i の値を，実測の I_i の値と並べて示す．式 (5.56) の対応関係はかなりよく成り立っており，H_2O 分子の 10 個の電子は，第 4 章で詳しく調べた通り，5 種類の軌道に 2 個ずつ収容されていると考えてよいことがわかる．各軌道の性格の概略を，図 5.10 に合わせて示した．

図 5.10 の例からもわかるように，内殻電子の軌道に対応するピーク（⑤）は，価電子軌道のピーク（①～④）ときわだって離れた位置に現われる．内殻軌道のピークは原子の種類によって固有な位置にほぼ定まるため，試料の元素分析に利用される．内殻軌道のピーク位置は，わずかではあるが試料分子内の各原子の環境に応じてずれる（**化学シフト**とよぶ）ため，構造解析や化学分析に有益な情報を与える．このような特色により，X 線光電子分光法は，**ESCA**（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）ともよばれる．

光電子スペクトルの振動構造と分子軌道の性格

800 cm^{-1} の分子振動を電子分光法で観測するためには 0.1 eV 離れたピークが分離できるだけの分解能を要する．図 5.10 の XPS のスペクトルでは分解能が足りないため振動構造は分離されていない．X 線の代りに紫外線を光源に用いると，使用する光子のエネルギーがずっと小さくなるため，内殻電子をたたき出せなくなり，対象は価電子に限られてしまうが，分析する電子の運動エネルギーが小さくなるので，エネルギー分析の分解能がはるかに向上するという利点がある．図 5.11 に，He 放電管から放射される 21.218 eV の He I 共鳴線による H_2O 分子の**紫外光電子スペクトル**を示す．XPS の場合のピーク①，②，③が，UPS の場合には，それぞれ多数のピークからなるバンド①，②，③として観測されている．これは，光子のエネルギー $h\nu$ が分子のイオン化に加えて，分子振動の励起にも同時に使われることによる．イオン化も電子遷移の一種と考えてよいから，調和振動子で近似した振動プ

ログレッションの公式 (5.49) を拡張して，式 (5.55) の光電効果（光イオン化）の公式を修正すると次のようになる．

$$I+\sum_k n_k h\nu_k = h\nu-\frac{1}{2}mv^2 \quad (n_k=0,1,2,\cdots) \tag{5.57}$$

ν_k はイオン化に際して励起される分子振動の振動数であり，n_k はその量子数である．H_2O のイオン化の場合，対称伸縮振動 ν_1 と変角振動 ν_2 の励起が可能である[a]．振動構造の解析から，H_2O^+ で励起される分子振動の振動数が，①〜③のバンドに対応する各イオン化状態ごとに求められる．また，プログレッションの解析から各状態の H_2O^+ の構造が推定される（表 5.13）．

バンド①に対応する分子軌道は，分子面に垂直な O 原子の 2p 軌道のみか

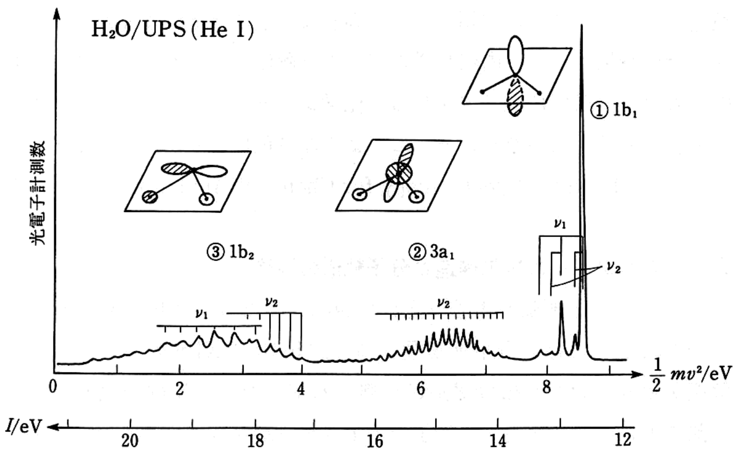


図 5.11　He I 共鳴線 (21.218 eV) による H_2O 分子の紫外光電子スペクトル



図 5.12　H_2O の分子振動

a) イオン化に際し，もとの分子の対称性を破る変形は起こらない．この場合，OH 結合の長さが非対称になることはない．他の例で，縮重軌道から電子がぬけるような場合は対称の異なる形への変化が可能になる（**Jahn-Teller** 効果）．

表 5.13 H_2O（基底状態）および H_2O^+（イオン化状態）の分子振動と分子構造

電子状態[a)]		バンド	分子振動の波数/cm^{-1}		分子構造	
			ν_1	ν_2	r_{O-H}/Å	∠HOH/°
H_2O	$^1A_1$（基底状態）		3652	1595	0.957	104.5
H_2O^+（イオン化状態）						
$\tilde{X}$	$^2B_1$	①	3200	1380	1.03	109
$\tilde{A}$	$^2A_1$	②	—	975		ほぼ直線
$\tilde{B}$	$^2B_2$	③	2990	1610	1.16	86

a) $^1A_1$, $^2B_1$ 等は対称性およびスピン多重度による電子状態の分類記号．多原子系の電子状態は，エネルギーが低く安定なものから順に，$\tilde{X}$, $\tilde{A}$, $\tilde{B}$,…の記号が用いられる．

らなる非結合性軌道であるため，この軌道から電子がぬけても結合力の変化はほとんどない．そのため，バンド①は 0-0 遷移がきわだって目立つ振動構造を示す．ν_1, ν_2 の弱い励起がみられ，イオン化に伴う振動数（波数）の低下は 10% 程度で小さい．Franck - Condon 因子の解析から，$|\Delta r|=0.08$ ～0.10 Å，$|\Delta\angle HOH|=4$～6° と推定され，イオン化に伴う構造変化も非常に小さいことがわかる．

バンド②に対応する分子軌道は，H-H 原子間に結合力を与えており，O 原子上の s 軌道と p 軌道の混成によって，O 原子を対称軸に沿って外側へ引張り，分子を強く折り曲げる働きをもつ．そのため，この軌道から電子がぬけると，直線構造への変形力が上まわり，変角振動の ν_2 が顕著に励起される．ν_2 の振動数は大幅に低下し，イオンの第 1 励起状態である $\tilde{A}$ 状態の構造は，ほぼ直線になる．

バンド③に対応する分子軌道は，O-H 結合性，H-H 反結合性をもつ．このことは，$\Delta\nu_1<0$, $\Delta\nu_2>0$ に反映されている．また，O-H 原子間距離は，結合力の大幅な減少によって，0.2 Å近く増加する．∠HOH は H-H 間の反結合的斥力が弱くなるため，むしろ角度が大幅に減少する．

このように，紫外光電子スペクトルの解析から，陽イオンの分子構造が推定されるほか，個々の分子軌道の結合性，反結合性などの性格がわかる．UPS を応用すると，最高被占軌道（HOMO）の高低および性格が調べられるため，化学反応の理解にも有益な情報が与えられる．

Penning 電子スペクトルと分子軌道の広がり

表 5.14 に示す希ガスの準安定励起原子は，作成してから脱励起しないうちに試料と衝突させるに十分な寿命と，試料をイオン化するに十分なエネルギーをもつ．これを励起源とする電子分光法を，Penning イオン化電子分光法 (PIES) という．PIES の原理を，He の準安定励起原子 He*2^3S を用いる場合を例にとって，図 5.13 に示す．電子衝撃法 (電子ビームの非弾性散乱による He 原子の励起) を利用すると，He の原子ビームから，He*2^3S と He*

表 5.14　希ガスの準安定励起原子

励起原子	電子配置	エネルギー/eV	寿命/s
He* 2^1S	$(1s)^1(2s)^1$	20.616	3.8×10^{-2}
2^3S	$(1s)^1(2s)^1$	19.820	4.2×10^3
Ne* $^3P_0$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3s)^1$	16.716	4.3×10^2
$^3P_2$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3s)^1$	16.619	2.4×10^1
Ar* $^3P_0$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5(4s)^1$	11.723	4.5×10^1
$^3P_2$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5(4s)^1$	11.548	5.6×10^1

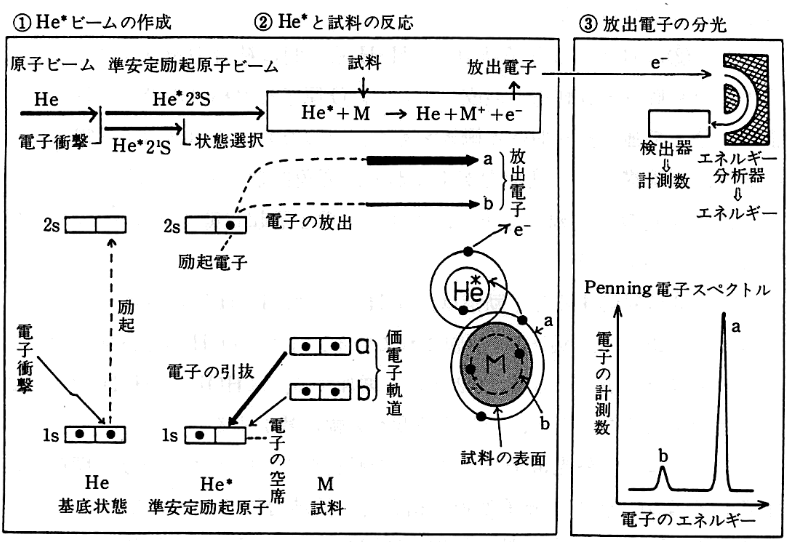


図 5.13　Penning イオン化電子分光法 (PIES) の原理

2^1Sの混合ビームができる．これにHe放電管からの赤外光（$h\nu=0.602$ eV）を照射すると，吸光遷移$2^1S \to 2^1P$および発光遷移$2^1P \to 1^1S$が連鎖的に起こり，He^*2^1Sが選択的に除去される．こうして得られるHe^*2^3Sのビームを試料（気体分子または固体表面，M）に衝突させ，Penningイオン化（$He^*+M \to He+M^+ +e^-$）で放出される電子をエネルギー分析して，**Penningイオン化電子スペクトル**（**Penning電子スペクトル**ともいう）を得る．

図5.14に，He^*2^3Sによる気体分子のPenning電子スペクトルの例を示す．図中には，各バンドに対応する分子軌道の電子分布を等高線図として表わし，分子のvan der Waals面を太線で示して，He*と分子とが相互作用しやすい外側の領域（エクステリア領域）と，相互作用しにくい内側の領域とが区分されている．PIES法は個々の分子軌道のエクステリア領域の電子分布に敏感であり，この分布が大きいほどPenning電子スペクトルのバンド強度が大きくなる．実際，非共有電子対に相当する電子分布をもつNH_3の$3a_1$軌道，H_2Oの$1b_1$と$3a_1$軌道は，分子の外側の領域への電子分布の広がりを反映して大きいバンド強度を与えている．アセチレン（C_2H_2）のπ軌道も分子の外側の領域への広がり

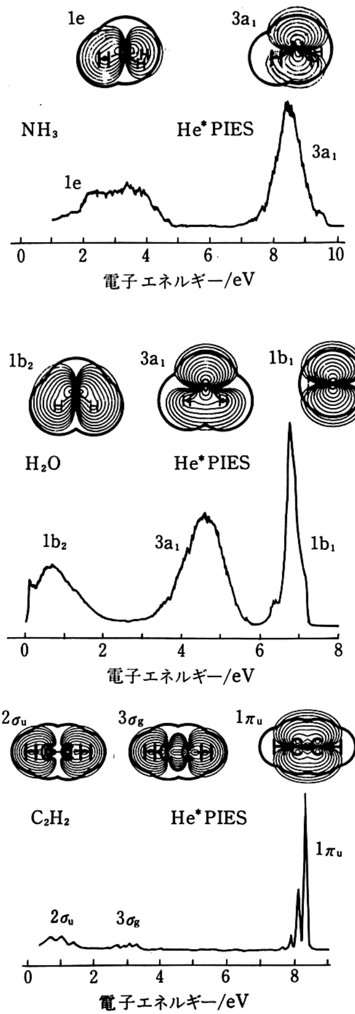


図5.14 He^*2^3SによるNH_3分子（上），H_2O分子（中），C_2H_2分子（下）のPenning電子スペクトル

が大きく，同様に大きいバンド強度を示している．

He 原子は通常の状態（基底状態）ではきわめて安定であるが，1s 軌道から 2s 軌道に電子 1 個を励起した He* の状態では，安定な 1s 軌道に空席があるために，He* が試料と出会うと直ちにその価電子がこの空席に引き込まれて安定化する反応が起こる．すなわち，試料が電子供与体，He* が電子受容体となる．He* が試料から電子を抜き取る確率は，軌道間の重なりに支配され，両者が接近するほど急激に高くなる（原子 1 個分近づくにつれ約 1000 倍高くなる）．He* は試料の van der Waals 面の付近より内部にはほとんどもぐり込めないため，試料の最前線の表面の少し外側にはみ出して分布する電子密度の大小が，He* による電子抜取り反応の確率を支配する．そのため，分子の外側の領域まで大きく広がる軌道（図 5.13 の価電子軌道 a 参照）は電子を引抜かれやすく，Penning 電子スペクトルに強度の大きいバンドを与える．これに対して，分子の外側の領域への広がりをほとんどもたない軌道（図 5.13 の軌道 b 参照）は電子を引抜かれにくく，Penning 電子スペクトルのバンド強度は小さくなる．こうして，Penning 電子スペクトルには分子軌道の立体的な広がりが反映される．

5章　問　題

[☆]

1. 天然に存在する ^{35}Cl と ^{37}Cl の比はおよそ 3：1 である．$^{35}Cl_2$ と $^{37}Cl_2$ の比は？　① 1：1，② 3：2，③ 3：1，④ 6：1，⑤ 9：4，⑥ 9：1

2. 次のうち，質量分析法において直接の検出対象とはなり得ないもの？　① H^+，② H_2，③ O^{2-}，④ OH，⑤ OH^-，⑥ H_2O^+，⑦ H_2O

3. 室温の大気中の N_2 分子の速度の平均はおよそ？　① 5 m/s，② 50 m/s，③ 500 m/s，④ 5 km/s，⑤ 50 km/s，⑥ 500 km/s，⑦ 5000 km/s

4. 同温で，水素分子の速度は酸素分子の速度のおよそ何倍？　① 1/32 倍，② 1/16 倍，③ 1/8 倍，④ 1/4 倍，⑤ 1/2 倍，⑥ 1 倍，⑦ 2 倍，⑧ 4 倍，⑨ 8 倍，⑩ 16 倍，⑪ 32 倍

5. 1200 K の気体の速度の平均は，300 K の場合の何倍か？　① 1 倍，② 2 倍，③ 4 倍，④ 8 倍，⑤ 16 倍

6. 300 K の気体分子の平均並進運動エネルギーは？　① 6.2×10^{-21} J，② 3.7 kJ/mol，③ 0.89 kcal/mol，④ 38.8 meV

7. 初速0の一価陽イオンを一定の電位で加速してから一定の区間 L を飛行させるとき，イオンの質量が4倍になると区間 L の飛行時間は何倍になるか？ ① 1/4倍，② 1/2倍，③ 1倍，④ 2倍，⑤ 4倍

8. 3000 km/s の速度で地球に近づく物体から放射されるH原子の Balmer α 線（静止しているとき $\lambda=6565$ Å）を地上で観測したときの波長？ ① 5909 Å，② 6500 Å，③ 6559 Å，④ 6572 Å，⑤ 6631 Å，⑥ 7222 Å

9. 気体分子の最大確率速度 u_{m}，平均速度 $\bar{u}$，根平均2乗速度 $u_{\mathrm{rms}}=\sqrt{\bar{u}^2}$ の間の大小関係？ ① $u_{\mathrm{m}}<\bar{u}<u_{\mathrm{rms}}$，② $\bar{u}<u_{\mathrm{rms}}<u_{\mathrm{m}}$，③ $u_{\mathrm{rms}}<u_{\mathrm{m}}<\bar{u}$，④ $u_{\mathrm{rms}}<\bar{u}<u_{\mathrm{m}}$，⑤ $u_{\mathrm{m}}<u_{\mathrm{rms}}<\bar{u}$，⑥ $\bar{u}<u_{\mathrm{m}}<u_{\mathrm{rms}}$

10. NaCl の結晶に波長 2.8 Å の X 線を照射したところ，入射角 $\theta=30°$ で強い1次反射が見出された．格子面間隔は？ ① 1.4 Å，② 1.6 Å，③ 2.8 Å，④ 3.2 Å，⑤ 5.6 Å，⑥ 8.1 Å

11. 次の回折現象のうち，原子核よりも電子による散乱が主要な原因となるもの？ ① X 線回折，②電子回折，③中性子回折

12. 次の各原子のうち，単結合の共有結合半径が最小のもの？ ① H，② C，③ N，④ O，⑤ F，⑥ Cl，⑦ I

13. 次の各イオンのうち，イオン半径が最大のもの？ ① F^-，② Cl^-，③ Li^+，④ Na^+，⑤ K^+

14. 水素原子の van der Waals 半径？ ① 0.30 Å，② 0.74 Å，③ 1.06 Å，④ 1.09 Å，⑤ 1.20 Å

15. 次の①から⑥のうち，電磁波として波長の短い方から3番目？ ① X 線，② 可視光線，③ マイクロ波，④ 赤外線，⑤ γ 線，⑥ 紫外線

16. 慣性モーメント I の二原子分子の回転遷移（$J-1\rightarrow J$）のエネルギー？ ① $\hbar^2(J-1)/I$，② $\hbar^2J/I$，③ $\hbar^2J^2/I$

17. 以下の(i)～(iv)の分子群を，それぞれ双極子モーメントの大きい順に並べよ．

(i) ① HCl，② CO，③ F_2，④ HF

(ii) ① H_2S，② CS_2，③ CO，④ H_2O

(iii) ① *o*-ジクロロベンゼン，② *m*-ジクロロベンゼン，③ *p*-ジクロロベンゼン，④ *o*-キシレン（*o*-$C_6H_4(CH_3)_2$），⑤ *m*-キシレン（*m*-$C_6H_4(CH_3)_2$）

(iv) ① NH_3，② BF_3，③ NF_3，④ PH_3

18. 次の波数（i）3600 $\mathrm{cm^{-1}}$，（ii）1780 $\mathrm{cm^{-1}}$，（iii）700 $\mathrm{cm^{-1}}$ に相当する伸縮振動をもつグループ？ ① C-H，② O-H，③ C-Cl，④ C-O，⑤ C=C，⑥ C=O，⑦ C≡C，⑧ C≡N

19. 次の①～⑥の分子のうち，（i）純回転スペクトルを与えるもの？ （ii）回転 Raman スペクトルが観測されないもの？ ① 水素，② メタン，③ 三フッ化ホウ素，④ アンモニア，⑤ アセチレン，⑥ ベンゼン

20. 慣性モーメントが I の二原子分子の回転 Raman 効果によって，分子が吸収

または放出し得るエネルギー？　① $\hbar^2/(2I)$，② $\hbar^2/I$，③ $3\hbar^2/(2I)$，④ $2\hbar^2/I$，⑤ $5\hbar^2/(2I)$，⑥ $3\hbar^2/I$，⑦ $7\hbar^2/(2I)$，⑧ $4\hbar^2/I$，⑨ $9\hbar^2/(2I)$，⑩ $5\hbar^2/I$

21.　次の分子のうち，赤外吸収スペクトルに吸収線が観測されないもの？　① N_2，② CO_2，③ HCl，④ H_2O，⑤ CH_4，⑥ベンゼン

22.　次の分子のうち，常磁性を示すもの？　① H_2，② Li_2，③ B_2，④ C_2，⑤ N_2，⑥ O_2，⑦ F_2，⑧ CH_4，⑨ NH_3，⑩ H_2O，⑪ CO，⑫ NO，⑬ CO_2，⑭ NO_2

23.　かけた磁場と反対向きに磁化される物質？　① 常磁性体，② 反磁性体，③ 強磁性体，④ 反強磁性体

24.　^{1}H，^{13}C，^{14}N，^{19}F，^{31}P などの原子核のスピン準位の Zeeman 分裂を利用する分光法？　① IR，② ESR，③ NMR，④ LEED，⑤ ESCA，⑥ UPS

25.　モル吸光係数（モル吸収係数）が 2 倍になると吸光度は何倍になるか？　① 0.01 倍，② 0.5 倍，③ 2 倍，④ 100 倍

26.　吸光度が濃度に比例するという法則？　① Moseley の法則，② Lambert の法則，③ Beer の法則，④ Henry の法則

27.　散乱光のスペクトル線のうち，最も波数が小さいもの？　① Rayleigh 線，② Stokes 線，③ 反 Stokes 線

28.　振動回転スペクトルのうち，低波数の吸収線を含むのは？　① P 枝，② Q 枝，③ R 枝

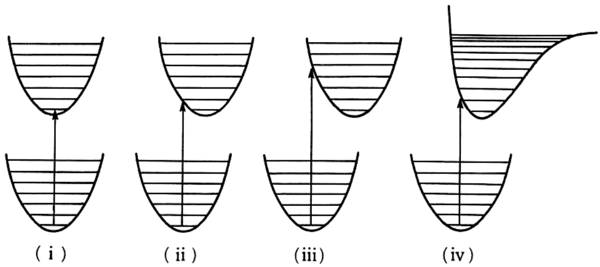
29.　ベンゼンについて，以下の量①～⑥をエネルギーの大きい順に並べよ．① 最小イオン化エネルギー，② リン光の 1 光子，③ 蛍光の 1 光子，④ 振動の零点エネルギー，⑤ 最小回転励起エネルギー，⑥ 最小振動励起エネルギー

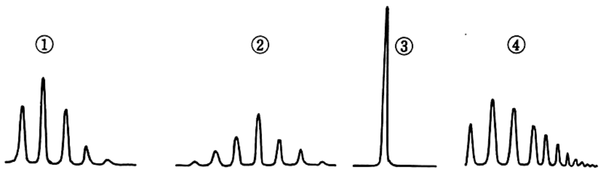
30.　次のうち，スピン多重度の異なる電子状態間の無放射過程？　① 内部変換（内部転換），② 項間交差，③ 蛍光，④ リン光

31.　次のうち，遷移金属イオンの色の多様性ととくに関係の深い軌道？　① s 軌道，② p 軌道，③ d 軌道，④ σ 軌道，⑤ π 軌道

32.　次頁の図の（i）～（iv）の電子遷移に相当する吸収スペクトルの振動構造としてあてはまるものを，それぞれ図の①～④から選べ．ただし，（i）～（iv）の横軸は基準座標を，縦軸は各電子状態の断熱ポテンシャルを表わし，①～④の横軸は右向きに波数に比例する量を，縦軸は吸収スペクトルの強度を表わす．

33.　次のうち，ESCA ともよばれる電子分光法？　① XPS，② UPS，③ PIES，④ EELS





［☆☆］

34. 炭素原子の同位体の存在比は，^{12}C, 98.90%，^{13}C, 1.10%である．^{13}C 原子を1個だけ含むベンゼン分子の割合は何パーセントか．

35. メタンの質量スペクトル中に，表の M/Q をもつピークが現われた．重水素の存在は無視できるものとして，^{12}C と ^{13}C の存在比を推定せよ．

M/Q	2	12	13	14	15	16	17
ピーク強度	13	56	154	298	1320	1494	16.6

36. 3種の気体の混合物試料の高分解能質量スペクトルに，質量数28に相当する下の（i）～(iii) の強いピークが観測された．また，試料中には，H，C，N，O の4種の元素しか含まれていないことがわかった．（i）～(iii) のピークがそれぞれ3種の気体の一価陽イオンに対応すると仮定して，各気体分子を推定せよ．(表5.1の相対原子質量を参照せよ．)

（i） $M/Q=27.9949$，（ii） $M/Q=28.0061$，（iii） $M/Q=28.0313$

37. Maxwell 分布を用いて，最大確率速度 u_m，平均速度 $\bar{u}$，根平均2乗速度 u_{rms} の比を求めよ．

38. 塩化カリウムの結晶に Cu の K_α 線 ($\lambda=0.154$ nm) を当てたとき，反射X線の強度が極大となる入射角 θ の最小角は 14.20° であった．

（i） 格子面間隔 d はいくらか．

（ii） θ を増していくとき，次に強い反射が現われる角度はいくらか．

39. 次の各イオンの電子配置を示し，イオン半径の大きい順に並べ，理由を説明せよ．Na^+，Mg^{2+}，Be^{2+}，B^{3+}，F^-，Cl^-，S^{2-}

40. $^1H^{35}Cl$ と $^1H^{37}Cl$ の回転スペクトル線の間隔を，それぞれ波数 (cm^{-1}) 単位で

求めよ．ただし，原子間距離は両者とも，1.27460 Å とする．

41.　$^1H^{19}F$ の回転線の間隔は 42.21 cm^{-1} である．原子間距離を求めよ．

42.　同位体置換した 2 種類の OCS 分子の回転スペクトルから次のデータが得られた．C-O および C-S 原子間距離を推定せよ．

	$J=1 \to J=2$ の回転遷移の周波数
$^{16}O^{12}C^{32}S$	24325.92 MHz
$^{16}O^{12}C^{34}S$	23732.33 MHz

43.　結合モーメント，H → C=0.4 D, C → F=1.41 D を用い，正四面体型の結合角を仮定して，（i）フルオロホルム CHF_3，（ii）フルオロメタン CH_3F，（iii）ジフルオロメタン CH_2F_2 のそれぞれについて双極子モーメントを推算し，実測値（表 5.10）と比較せよ．

44.　ベンゼンの回転 Raman スペクトルに現われる $\Delta J=\pm 2$ の線の間隔を，C_6H_6 と C_6D_6（D は重水素）の両方について解析し，それぞれの慣性モーメントの値が 147.59×10^{-47} kg m^2 および 178.45×10^{-47} kg m^2 であることを見出した．これから，C-C および C-H 原子間距離を決定せよ．

45.　CO_2 分子の基準振動を定性的に図示し，赤外スペクトルおよび Raman スペクトルに対する活性，不活性の区別を行え．

46.　HCl 分子の最初の五つの振動エネルギー準位は，零点振動状態からの波数（cm^{-1}）の差で示すと，0，2585.6，5067.1，7444.5，9717.8 cm^{-1} にある．解離エネルギー D_0 および結合エネルギー D_e を求めよ．ただし，振動エネルギー準位は次式に従うものとする．

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e h\nu,\quad x_e = h\nu/(4D_e)$$

47.　振動プログレッションの全体の強度の総和に対する 0-0 バンドの強度の割合，$d=F_{00}/\left(\sum_n F_{n0}\right)$，を求める公式を導き，基準座標の変化 ΔQ（無次元）の値が，0，1，2，3 のときの d の値を求めよ．ただし，F_{n0} は Franck-Condon 因子であり，振動数変化のない調和振動子を仮定する（式（5.50）参照）．

48.　高温でイオン化された ^{57}Fe の遷移の波長は，ふつうは 667.4 nm であるが，ある恒星から放射されたスペクトル線を分析したところ，赤方（長波長）に偏倚（へんい）（シフト）して，670.0 nm に中心をもち，その幅は 0.0075 nm であった．

（i）　この恒星と地球の相対速度を求めよ．

（ii）　この恒星の表面温度を推定せよ．

49.　質量 $M_1, M_2, \cdots, M_n$ の n の種類の分子がモル分率 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ で混合した気体について，次の（i）および（ii）の量を求めよ．

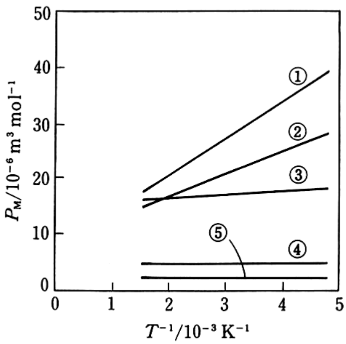
（i）　根平均 2 乗速度　$u_{rms}=\sqrt{\overline{u}^2}$

（ii）　運動エネルギーの平均値　$\overline{\varepsilon}$

50.　右の図は，次の（i）～（v）の分子のモル分極 P_M を絶対温度 T の逆数に対し

てプロットしたものである．モル分極はどのような実験によって求められるか．また，(i)～(v) に対応する曲線は①～⑤のどれか．それぞれ理由を付して答えよ．

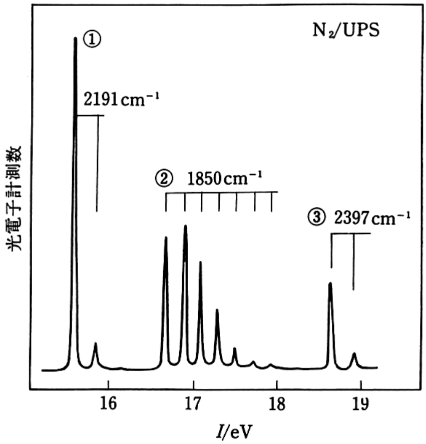
(i) H_2，(ii) N_2，(iii) HCl，(iv) HBr，(v) HI



［☆☆☆］

51. 下の図は，N_2 分子の紫外光電子スペクトルである．①～③のバンドには，それぞれ振動構造があり，その間隔は，図中に cm^{-1} の単位で示されている．基底状態の N_2 分子の分子振動の波数は 2345 cm^{-1} であることが知られている．以下の (i)～(iii) の各性質をもつ軌道に対応するバンドはそれぞれどれか，理由を付して答え，各々の軌道の成立ちを説明せよ．また，①～③に相当するイオン化状態における平衡核間距離は，基底状態の N_2 分子の場合と比べてどうなるか推定し，理由を述べよ．

(i)　結合性の強い軌道，(ii)　反結合性をもつ軌道，(iii)　結合性の非常に弱い軌道

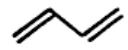
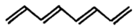


52. 共役二重結合をもつ分子の電子スペクトルは，共役系の長さの増加とともに，下の (i)(ii) の特徴を示す．これらの特徴が生じる理由を，共役系を 1 次元の箱に見立てて，箱の中の粒子の模型を用いて説明せよ．

(i)　最長波長遷移の吸収極大波長 (λ_{max}) が長波長に移動する．

(ii)　モル吸光係数が増加する．

53.　エチレンおよび共役炭化水素の電子スペクトルの最長波長吸収帯の λ_{max} は下の表のようになる．Hückel MO 法を用い，（i）～（iv）の最長波長遷移のエネルギー ΔE を，共鳴積分 $|\beta|=1$ として求めよ．次に，ΔE と λ_{max} の逆数の関係をプロットし，このプロットを利用して，（iii）の化合物の λ_{max} を推定せよ．

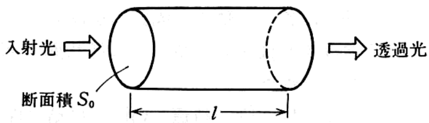
化合物	π 電子系	λ_{max}/nm
（i）　エチレン		162.5
（ii）　ブタジエン		217.0
（iii）　ヘキサトリエン		?
（iv）　オクタテトラエン		304.

54.　固有の電気双極子モーメント μ をもつ分子の集団について，静電場 E の下での電場方向の双極子モーメント成分の平均値（配向双極子モーメント）μ_0 は，次式で与えられることを示せ．

$$\mu_0 = (\mu^2 E/3kT)$$

55.　透過する光の割合に関連する以下の（i）～（iii）の問に答えよ．

（i）　図のような長さ l，断面積 S_0 の円筒型のセルに，半径 r の球状微粒子が N 個入っていて，セル内を自由に飛行している．



このセルに，強度 I_0 の一様な光を，セルの円型窓の片側から窓に垂直に当てたとき，窓からセル内に入射する光量を Q_0，反対側の窓から透過して出て行く光量を Q とすると，その比，$T=Q/Q_0$（透過率）は次式で表わされることを示せ．

$$T=\exp(-N\pi r^2/S_0)$$

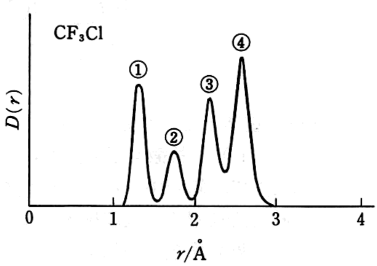
ただし，窓による反射や吸収はなく，光は直進して粒子に当たると完全に吸収されるものとする．

（ii）　（i）において，モル濃度 $c=N/(S_0 lL)$（L は Avogadro 定数）を用い，透過光の平均強度を $I=Q/S_0$，モル吸光係数を $\epsilon=(\log e)L\pi r^2$ とすると，次式（Lambert-Beer の式）が得られることを示せ（$\log a=\log_{10}a$, $e=\exp(1)$）．

$$\log(I_0/I)=\epsilon cl$$

（iii）　半径 1 Å の球状粒子が完全に光を吸収とするとして，そのモル吸光係数（単位は $10^3\ cm^2\ mol^{-1}$）の値を求めよ．

56.　CF_3Cl の気体電子回折から得られた動径分布関数 $D(r)$ の図と，そのピーク位置および強度の表を右に示す．これらに関連する以下の問（i）～（iv）に答えよ．



（i）　CF_4 および CCl_4 の電子回折から得られた $D(r)$ には，それぞれ二つのピークしか見出されなかった．この

事実から，CF_4 と CCl_4 の構造についてどのようなことがわかるか．

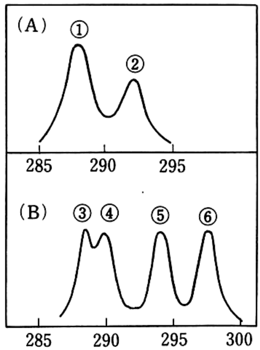
ピーク	r/Å	強度
①	1.328	27
②	1.751	12
③	2.157	24
④	2.539	32

（ii）　CF_3Cl の $D(r)$ のピークのうちの二つは，CF_4 の $D(r)$ の二つのピークと位置がほぼ等しい．この二つのピークは，表の①～④のうちのどれとどれか．

（iii）　CF_3Cl 分子内の角度 ∠FCCl と ∠FCF を求めよ．

（iv）　気体電子回折の実験を $CFCl_3$ について行った場合に得られる $D(r)$ のピーク位置と強度を，CF_3Cl の実験結果を参照して予想し，概形を図示せよ．

57. 右の図は，化合物 A および B の X 線光電子スペクトルの C1s 領域を拡大して示したものである．これについて以下の問（i）～（iv）に答えよ．



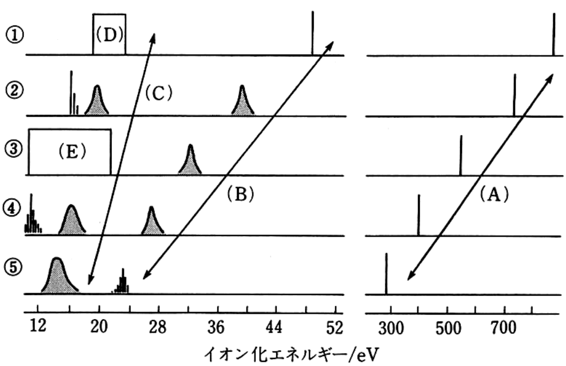
（i）　これらの化合物は，アセトン CH_3COCH_3 とトリフルオロ酢酸エチル $F_3CCOOC_2H_5$ のいずれかである．A および B はそれぞれどちらか．

（ii）　A のスペクトルで①と②の強度比が約 2 対 1 になっている理由を述べよ．

（iii）　①よりも②のイオン化エネルギーが大きいことの意味を述べよ．

（iv）　B のスペクトルの③～⑥の各ピークの由来を説明せよ．

58. 下の図は，10 個の電子からなる等電子系列の光電子スペクトルの概略を示したものである．これに関する以下の問（i）～（iv）に答えよ．



（i）　①～⑤に相当する分子を，それぞれ化学式で示せ．

（ii）　ピークの系列 (A) に対応する軌道に共通する特徴を述べよ．

（iii）　バンドの系列 (B) に対応する軌道のうち②と⑤について成立ちを説明せよ．

（iv）　バンドの系列 (C) のうち，(D) と (E) の部分はそれぞれどのようになる

か．対応する軌道の性格を考慮して説明せよ．

59. 正八面体型錯体の z 軸上の配位子 2 個を，しだいに無限遠まで遠ざけていくと，中心原子の d 軌道のエネルギー準位の分裂のようすはどのように変化するか．配位子を負の点電荷と考えて，定性的に検討せよ．

60. BrF_5 分子の比誘電率 ϵ_r は温度とともに右の表のように変化する．これを用いて，以下の問（i）～(iii) に答えよ．

（i） モル分極 P_M を計算し，絶対温度 T の逆数に対してプロットせよ．

（ii） 双極子モーメントを求めよ．

（iii） BrF 分子の双極子モーメントは 4.30×10^{-33} C m であることが知られている．これと比較して，BrF_5 分子の構造を検討せよ．

T/K	ϵ_r
345.6	1.006320
362.6	1.005824
374.9	1.005525
388.9	1.005180
402.4	1.004910
417.2	1.004603
430.8	1.004378

61. ヘリウム放電管から放射される He I 共鳴線（584.3 Å，21.22 eV）による水素分子（$^1H_2$）の光電子スペクトルを下図に，また，そのピーク位置（光電子の運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$）を右表に示す．これらの図表を参照して，以下の問（i）～(vi) に理由を付して答えよ．

（i） $^1H_2$ 分子の垂直イオン化エネルギー I_v と断熱イオン化エネルギー I_a を求めよ．ただし，I_v は垂直電子遷移に相当し，I_a は零点振動状態間の遷移に相当する．

（ii） 水素分子イオン（$^1H_2^+$）の解離エネルギー $D_0(H_2^+)$ を求めよ．

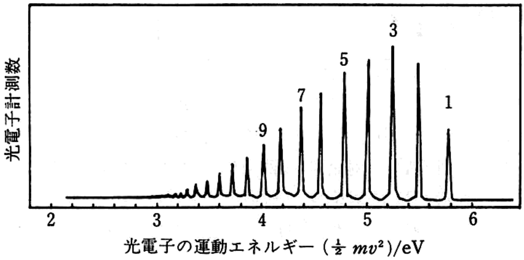
（iii） 水素原子のイオン化エネルギーが 13.60 eV であることを用い，$^1H_2$ 分子の解離エネルギー $D_0(H_2)$ を求めよ．

（iv） $^1H_2^+$ の零点振動エネルギー $Z(H_2^+)$ を推定せよ．

（v） 重水素分子イオン（$^2H_2^+$，D_2^+）の解離エネルギー $D_0(D_2^+)$ を求めよ．

（vi） $^1H_2$ の平衡核間距離 0.74 Å を用いて $^1H_2^+$ の平衡核間距離を推定せよ．

ピーク	$\frac{1}{2}mv^2$/eV
1	5.79
2	5.52
3	5.26
4	5.02
5	4.80
6	4.59
7	4.39
8	4.21
9	4.04
10	3.88
11	3.73
12	3.60
13	3.48
14	3.38
15	3.30
16	3.23
17	3.18
18	3.15
19	3.14



6
分子の集団



6.1 van der Waals 力

van der Waals の状態方程式

van der Waals（1873 年）は，分子間に働く力を考慮して次の状態方程式を提案した．これを，**van der Waals の状態方程式**という．

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb) = nRT \qquad (6.1)$$

P, V, T, n はそれぞれ，気体の圧力，体積，絶対温度および物質量であり，R は気体定数である．

気体分子間に引力が働くと，容器の壁に衝突しようとする分子は近接する分子によって気体の内部へと引かれる．そのため，容器の壁に及ぼされる圧力 P は，分子間引力が働かない場合の圧力 P_0 よりも小さくなる[a]．器壁における圧力の減少は，各分子に近接して存在する分子の数と単位時間に器壁に衝突する分子の数の積に比例する．両者とも（n/V）に比例するため，次式が得られる．

$$P_0 = P+(n/V)^2a \qquad (6.2)$$

ここで a は分子間引力の強さを表わす定数であり，実験によって決められる．

---

a） 気体の内部に任意の単位面積を考え，この面に当たる（実際には通過する）分子による“圧力”を，気体の内部圧 P_i と定義すると，分子間に引力が働く場合にもその効果は平均としてこの面の前後で相殺するため，$P_i=P_0$ となる．

表 6.1　van der Waals 定数（a/atm l^2 mol^{-2}, b/l mol^{-1}）

気体	a	b	気体	a	b
He	0.034	0.0237	CO	1.49	0.0399
H_2	0.244	0.0266	CO_2	3.59	0.0427
N_2	1.39	0.0391	H_2O	5.46	0.0305
O_2	1.36	0.0318	NH_3	4.17	0.0371
Cl_2	6.49	0.0562	CH_4	2.25	0.0428

1 atm l^2 mol^{-2} = 0.101325 Pa m^6 mol^{-2}
1 l mol^{-1} = 10^{-3} m^3 mol^{-1}

分子は一定の大きさをもつため，気体分子が実際に動き回り得る空間の大きさ V_0 は，容器の容積 V（気体の体積）よりも小さくなる．この効果は分子の総数に比例するから次のように書ける．

$$V_0 = V - nb \tag{6.3}$$

ここで b は分子の大きさを表わす定数であり，実験によって決められる．

P_0 と V_0 はそれぞれ分子間引力と斥力がないときの圧力と体積に相当するから，これらは理想気体の状態方程式に従うはずである．

$$P_0 V_0 = nRT \tag{6.4}$$

これに式（6.2）（6.3）を代入すると，式（6.1）が導かれる．定数 a, b の値（表 6.1）を気体の種類に合わせてうまく選ぶと，van der Waals の状態方程式は，理想気体の式からはずれる多くの気体について，P, V, T の広い範囲にわたってよく成り立つ．また，気体が液化する現象にも式（6.1）は応用される．

分子間引力と斥力

分子間に働く引力を，**van der Waals 力**という．その原因には，配向効果，誘起効果，分散効果の 3 種の効果がある．**配向効果**は，分子に固有の双極子モーメント間の静電相互作用による．配向効果による分子間力は，分子相互の配向によって，引力にも斥力にもなり得るが，Boltzmann の分布則により，引力的な相対配向をもつ分子対が斥力的な分子対よりも多くなるため，統計的な平均として，引力を与える．これを**配向力**という．温度が高くなると配向の分布が均一化するため，配向力は減少する．**誘起効果**は，双極子モ

表6.2 希ガスの性質

	原子		二量体		液体	固体
	I/eV	$\tilde{\alpha}/10^{-30}\,m^3$	D_e/eV	R_e/Å	bp/K	mp/K
He	24.587	0.20	0.000948	2.96	4.2	1.0
Ne	21.564	0.40	0.00368	3.03	27.1	24.53
Ar	15.759	1.65	0.0124	3.76	90.3	84.0
Kr	13.999	2.5	0.0174	4.01	119.8	116.6
Xe	12.130	4.1	0.0243	4.36	165.1	161.3

I: イオン化エネルギー
$\tilde{\alpha}$: $\tilde{\alpha}=\alpha/(4\pi\epsilon_0)$, α: 分極率
D_e: 結合エネルギー
R_e: 平衡核間距離
bp: 沸点（1 atm）
mp: 融点（1 atm），He の場合のみ 26 atm

ーメントをもつ分子が作る電場によって周囲の分子に双極子モーメントが誘起されることによって生じる．誘起効果は温度に関係なく分子間に引力を与える．以上の二つの効果は分子に固有の双極子モーメントがないときには現われない．一方，**分散効果**は，双極子モーメントをもたない分子の場合にも，分子内の電子の運動に伴って発生する瞬間的な双極子モーメントによるものであり，この力を**分散力**という．希ガス原子や等核二原子分子，メタン，ベンゼン，SF_6 などの多原子分子の凝集力は分散力による．London（1930年）は分子間の引力ポテンシャルが，分子間の距離 R に対し，R^{-6} に比例して変化することを，量子力学に基づいて示した．配向力，誘起力の相互作用ポテンシャルも R^{-6} に比例するため，van der Waals 力による相互作用エネルギーは，R^{-6} に比例する．

van der Waals 力で結ばれてできる分子の集合体が全体として一つの分子とみなせるとき，これを **van der Waals 分子**（vdw 分子）という．さらに多数の分子が集合し，全体が結晶をなすものを，**分子結晶**という．van der Waals 力は通常の化学結合（共有結合など）の結合力と比べると，非常に弱い．そのため，vdw 分子は熱エネルギーを加えられると，容易に個々の成分分子に解離する．vdw 分子は熱的に不安定であり，低温の世界でしか存在しないものが多い．極低温の分子ビーム中で，He_{10}, He_{30} などの vdw 分子が観測されているが，結合エネルギーは非常に小さく，He_2 の結合エネルギーは 0.0915 kJ mol^{-1} (9.48×10^{-4} eV, 0.0219 kcal mol^{-1}) にすぎない．分子結晶の凝集力は非常に弱いため，一般に分子結晶はやわらかく，融点が低くて

表 6.3　Lennard-Jones ポテンシャル(n=12, m=6)

	C_n/(10^{135} J m^{12})	C_m/(10^{80} J m^6)
He	0.036	11.7
Ne	0.355	83.2
Ar	16.2	103.4
H_2	0.649	10.5
N_2	37.0	140

昇華しやすいものが多い.

分子どうしが接近し過ぎると互いに強い斥力を示す. イオンでない中性の原子や分子の間に存在するこのような強い斥力の原因は, 古典物理学では説明できない. これは, 量子力学によると電子がどちらの分子に所属するかあらかじめ決めてしまうことが許されないため, いわば, 分子間に電子の交換が生じることに起因する. そのため, この斥力を**交換斥力**という. 交換斥力は近距離になるときわめて強くなり, 実質的に剛体どうしの反発力と似てくる. これが, 分子などの物質粒子が一定の大きさを示す理由である.

Lennard-Jones は, 分子間の引力と斥力の作用を含む相互作用ポテンシャルエネルギー U を表わす関数として, 次式を導入した.

$$U(R) = C_n R^{-n} - C_m R^{-m} \tag{6.5}$$

これを **Lennard-Jones ポテンシャル**という. ふつう, n=9〜12, m=6 とし, 実験に合うように C_n, C_m を定める. 上式の第 2 項の代りに, Buckingham は指数関数を用いる次の式を提案した.

$$U(R) = C\mathrm{e}^{-\alpha R} - C_m R^{-m} \tag{6.6}$$

これを **Buckingham ポテンシャル**という.

分子間力の量子論——分散力

分子間力の起源を量子論に基づいて検討するために 2 個の He 原子からなる系を考える. 距離 R が大きいときは, 各 He 原子は $(1s)^2$ の電子配置に相当する基底状態にあるとする. 各 He 原子の 1s 軌道を χ_A, χ_B とすると, 原子の基底状態の波動関数 Ψ_A, Ψ_B はそれぞれ次の Slater 行列式で与えられる.

$$\Psi_{\mathrm{A}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \chi_{\mathrm{A}}(1)\alpha(1) & \chi_{\mathrm{A}}(1)\beta(1) \\ \chi_{\mathrm{A}}(2)\alpha(2) & \chi_{\mathrm{A}}(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \quad \Psi_{\mathrm{B}} = \begin{vmatrix} \chi_{\mathrm{B}}(1)\alpha(1) & \chi_{\mathrm{B}}(1)\beta(1) \\ \chi_{\mathrm{B}}(2)\alpha(2) & \chi_{\mathrm{B}}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \tag{6.7}$$

これを用いると，二原子系の基底状態の波動関数は次の Φ_0 で近似される．

$$\Phi_0 = \Psi_{\mathrm{A}}\Psi_{\mathrm{B}} \tag{6.8}$$

He 原子 A の電子 Hamilton 演算子 $\hat{H}_{\mathrm{A}}$ は次式で与えられる．

$$\hat{H}_{\mathrm{A}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1{}^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2{}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \sum_{i=1}^{2}\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\mathrm{A}}} \tag{6.9}$$

ここで r_{12} は電子間の距離，$r_{i\mathrm{A}}$ は核 A と電子 i の距離である．$\hat{H}_{\mathrm{B}}$ もこれと同様である．$\hat{H}_{\mathrm{A}}$ と $\hat{H}_{\mathrm{B}}$ の和に両原子 A - B 間の相互作用 $\hat{H}'$ を加えると，全系の Hamilton 演算子 $\hat{H}$ になる．

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{A}} + \hat{H}_{\mathrm{B}} + \hat{H}' \tag{6.10}$$

$\hat{H}'$ は原子間距離 $R \to \infty$ では 0 になるから，これを摂動項とみなしてよい．$\hat{H}'$ は R が大きいときには，次のように双極子間の相互作用の形に書ける．

$$\hat{H}' = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}(2z_iz_j - x_ix_j - y_iy_j) \tag{6.11}$$

ここで $i=1, 2$ は原子 A の電子を，$j=1, 2$ は原子 B の電子を表わす．(x_i, y_i, z_i) および (x_j, y_j, z_j) は各原子の電子座標であり，両原子ともに z 軸上に配置する．

摂動法を適用すると，無摂動系のエネルギー E°，1 次の補正項 E'，2 次の補正項 E'' はそれぞれ次のように表わされる．

$$E^\circ = E_{\mathrm{A}} + E_{\mathrm{B}} = 2E_{\mathrm{A}} = 2\int \Psi_{\mathrm{A}}{}^* \hat{H}_{\mathrm{A}} \Psi_{\mathrm{A}} dq \tag{6.12}$$

$$E' = \int \Phi_0{}^* \hat{H}' \Phi_0 dq = \int \Psi_{\mathrm{A}}{}^* \Psi_{\mathrm{B}}{}^* \hat{H}' \Psi_{\mathrm{A}} \Psi_{\mathrm{B}} dq \tag{6.13}$$

$$E'' = \sum_k H'_{0k} H'_{k0} / (E^\circ - E_k) \tag{6.14}$$

ここで k は励起状態 Φ_k を表わし，H'_{0k} は次式で与えられる．

$$H'_{0k} = \int \Phi_0{}^* \hat{H}' \Phi_k dq \tag{6.15}$$

E° は各原子のエネルギーの単純な和であり，距離 R によらないため分子間力と関係しない．E' は各原子の電子座標について順次に積分でき，次の型の積分を因数として含むため消えてしまうから，これも分子間力に寄与しない．

$$\int \Psi_{\mathrm{A}}{}^* x_i \Psi_{\mathrm{A}} dx_i = 0 \tag{6.16}$$

この積分が消えるのは，被積分関数が x_i について奇関数となるためである．

結局，E'' が分子間力の原因となるが，この計算はかなり面倒である．式(6.14) の右辺に現われる量 (E_k-E°) は励起エネルギーに相当する．ここで二原子系のエネルギーの代表値として，各原子のイオン化エネルギー I_A, I_B の和を採用する．この近似を，平均励起エネルギー近似という．

$$(\overline{E_k-E^\circ}) = I_A+I_B \tag{6.17}$$

これを式 (6.14) の E_k-E° の代りに用いると，次式が得られる．

$$E'' = -\left(\sum_k H'_{0k}H'_{k0}\right)/(I_A+I_B) \tag{6.18}$$

式 (6.14) の和では，$k=0$，すなわち，基底状態は含まれないが，$H_{00}'=E'=0$ であることに注意すると，式 (6.18) の k に関する和は基底状態も含めてすべての状態に関するものとみなして差支えない．そうすると，この和は次のように表わされる[a]．

$$\sum_k H'_{0k}H'_{k0} = \int \Phi_0{}^*\hat{H}'\hat{H}'\Phi_0 dq = (H'^2)_{00} \tag{6.19}$$

$\hat{H}'\hat{H}'$ は式 (6.11) より R^{-6} に比例し，$z_i{}^k z_j{}^k x_i{}^l x_j{}^l y_i{}^m y_j{}^m$ の型の項を含む．ただし，k, l, m は 0 または 1 で，$k+l+m=2$ である．k, l, m のうちどれかが 1 であると，式 (6.16) と同じ型の積分が現われて消えてしまう．k, l, m のうち一つだけ 2 で他は 0 となる場合だけ消えずに残り，式 (6.19) は次のようになる．

$$(H'^2)_{00} = e^4(4\pi\epsilon_0)^{-2}R^{-6}\int \Psi_A{}^*\Psi_B{}^*\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}(x_i{}^2x_j{}^2+y_i{}^2y_j{}^2+4z_i{}^2z_j{}^2)\,\Psi_A\Psi_B dq \tag{6.20}$$

ここで $r_i{}^2=x_i{}^2+y_i{}^2+z_i{}^2$ とおき，Ψ_A, Ψ_B に含まれる 1s 軌道関数 χ が球対称

---

a)　$\{\Phi_k\}$ が完全規格直交系をなすとき，任意の演算子 $\hat{a}$, $\hat{b}$ について，次の関係式が成り立つ．

$$\int \Phi_i{}^*\hat{a}\hat{b}\Phi_j dq = \sum_k\left(\int \Phi_i{}^*\hat{a}\Phi_k dq\right)\left(\int \Phi_k{}^*\hat{b}\Phi_j dq\right)$$

この式の証明を以下に簡略に示す．

$\int \Phi_i{}^*\hat{a}\Phi_j dq=\langle i|\hat{a}|j\rangle$ と書く．$\{\Phi_i\}$ が規格直交系をなすことより，$\langle i|j\rangle=\delta_{ij}$．また $\{\Phi_i\}$ が完全系をなすことより，$|j\rangle=\sum_k|k\rangle c_{kj}$．よって，$\delta_{ij}=\langle i|j\rangle=\sum_k\langle i|k\rangle c_{kj}=\sum_k\delta_{ik}c_{kj}=c_{ij}$．これより次式が得られる．$|j\rangle=\sum_k|k\rangle\langle k|j\rangle$．$|j\rangle$ は任意だから，$|j\rangle$ の代りに $\hat{b}|j\rangle$ としても成り立つ．$\hat{b}|j\rangle=\sum_k|k\rangle\langle k|\hat{b}|j\rangle$．左から $\hat{a}$ を作用させ，さらに左から $\Phi_i{}^*$ をかけて積分すると，証明すべき式と同等な次式が得られる．

$$\langle i|\hat{a}\hat{b}|j\rangle = \sum_k\langle i|\hat{a}|k\rangle\langle k|\hat{b}|j\rangle$$

な関数であることに注意すると，$\int \chi^* x_i^2 \chi dq = \langle x_i^2 \rangle$ の形の積分は，y_i^2, z_i^2 についても等しい値となり，次の関係式が得られる．

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle r_i^2 \rangle \tag{6.21}$$

この式は i を j に変えても成り立つ．よって式 (6.20) は次のようになる．

$$(H'^2)_{00} = \frac{2}{3}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 R^{-6} \sum_{i=1}^{2} \langle r_i^2 \rangle \sum_{j=1}^{2} \langle r_j^2 \rangle \tag{6.22}$$

ここで，$\langle r_i^2 \rangle$ は原子の分極率 α_A と結びつけられる[a]．

$$\alpha_A = \frac{2}{3}\frac{e^2}{I_A}\sum_{i=1}^{2}\langle r_i^2 \rangle \tag{6.23}$$

体積の単位をもつ量 $\tilde{\alpha}_A = \alpha_A/(4\pi\epsilon_0)$ を導入すると，以上より次式が得られる．

$$E'' = -\frac{3}{2}\cdot\frac{I_A I_B}{I_A + I_B}\cdot\frac{\tilde{\alpha}_A \tilde{\alpha}_B}{R^6} \tag{6.24}$$

これを **London の分散エネルギー**という．ここでは特定の二原子系について導いたが，式 (6.24) は一般の分子間相互作用にも適用される．A と B が等しい場合は $I_A = I_B = I$, $\tilde{\alpha}_A = \tilde{\alpha}_B = \tilde{\alpha}$ となり，式 (6.24) は次のように書ける．

$$E'' = -\frac{3}{4}\cdot\frac{I\tilde{\alpha}^2}{R^6} \tag{6.25}$$

分散エネルギーはこのように負であり，分子間（原子間）に引力を与える．この引力が分散力である．分散エネルギーおよび分散力の大きさは，式 (6.24) より，イオン化エネルギーと分極率に支配される．式 (6.24) (6.25) を見る限り，形式的にはイオン化エネルギーと分極率がともに大きいほど，分散力は強くなる．実際にはこの両者の変化は独立ではないため，イオン化エネルギーが小さく，体積が大きいほど分散力が大きくなる[b]．

---

a) 電場のもとで原子に誘起される電気双極子モーメントを，摂動法によって求めると，電場に比例する係数として分極率の公式が得られる．

b) E'' を次のように書くと，分散力を大きくする以下の条件（i）〜(iii) が見やすくなる．

$$E'' = -\frac{2}{3}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 (I_A + I_B)^{-1} R_{AB}^{-6} \sum_{i(A)} \langle r_i^2 \rangle \sum_{j(B)} \langle r_j^2 \rangle$$

（i）距離 R_{AB} が小さくなると急激に増加する．（ii）イオン化エネルギー（平均励起エネルギー）が小さいほど大きくなる．(iii) 電子分布の広がりが増すほど大きくなる．

分子間力の量子論——交換斥力

二原子系の波動関数を式 (6.8) で近似することは，電子を特定の原子に帰属させることを意味する．原子間距離 R が小さくなると，このような近似は許されない．そのため，系全体について反対称化の要請を満たす波動関数を用いなければならない．He-He 系については，各 He 原子の 1s 軌道 χ_A, χ_B を用いて，4 電子系の行列式波動関数 Φ を次のように組み立てる．

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{4!}}\begin{vmatrix} \chi_A(1)\alpha(1) & \chi_A(1)\beta(1) & \chi_B(1)\alpha(1) & \chi_B(1)\beta(1) \\ \chi_A(2)\alpha(2) & \chi_A(2)\beta(2) & \chi_B(2)\alpha(2) & \chi_B(2)\beta(2) \\ \chi_A(3)\alpha(3) & \chi_A(3)\beta(3) & \chi_B(3)\alpha(3) & \chi_B(3)\beta(3) \\ \chi_A(4)\alpha(4) & \chi_A(4)\beta(4) & \chi_B(4)\alpha(4) & \chi_B(4)\beta(4) \end{vmatrix} \tag{6.26}$$

全系の電子 Hamilton 演算子 $\hat{H}$ は，電子の番号を $i=1, 2, 3, 4$ として，次のように表わされる．

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{2\tilde{e}^2}{r_{iA}} + \frac{2\tilde{e}^2}{r_{iB}}\right) + \sum_{i>j}\frac{\tilde{e}^2}{r_{ij}} + \frac{4\tilde{e}^2}{R} \tag{6.27}$$

r_{iA}, r_{iB}, r_{ij} は，i 番目の電子と核 A, B および他の電子 j との距離である．$\tilde{e}^2$ は式を簡略化するために導入したもので，次式で与えられる．

$$\tilde{e}^2 = e^2/(4\pi\epsilon_0) \tag{6.28}$$

原子間距離 R に依存する全系のエネルギー E は，式 (6.26) の Φ による式 (6.27) の $\hat{H}$ の期待値として求められる．

$$E = \int\Phi^*\hat{H}\Phi dq / \int\Phi^*\Phi dq \tag{6.29}$$

積分は 4 個の電子の空間座標とスピン座標のすべてについて行う．スピン関数の規格直交性を用い，分母の計算については，重なり積分 S の 2 乗の項は小さいので無視すると，次の結果が得られる．

$$E = 2E_A + \frac{4\tilde{e}^2}{R} + J - K - L \tag{6.30}$$

ここで E_A は次式で与えられ，各原子が離れているときのエネルギーである．

$$E_A = \int\chi_A^*(1)\chi_A^*(2)\left\{\sum_{i=1}^{2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{2\tilde{e}^2}{r_{iA}}\right) + \frac{\tilde{e}^2}{r_{12}}\right\}\chi_A(1)\chi_A(2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{6.31}$$

また，J, K, L および S は以下の式で与えられ，R が増加すると小さくなる．

$$J = 4\int\left(\frac{\tilde{e}^2}{r_{12}} - \frac{2\tilde{e}^2}{r_{2A}}\right)|\chi_A(1)|^2|\chi_A(2)|^2 d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$K = 2\int\left(\frac{\tilde{e}^2}{r_{12}} - \frac{2\tilde{e}^2}{r_{1A}} - \frac{2\tilde{e}^2}{r_{1B}}\right)\chi_A{}^*(1)\chi_B(1)\chi_A{}^*(2)\chi_B(2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$L = 4S\int\frac{\tilde{e}^2}{r_{12}}|\chi_A(1)|^2\chi_A{}^*(2)\chi_B(2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$S = \int\chi_A{}^*(1)\chi_B(1)\,d\boldsymbol{r}_1$$

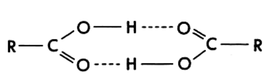
原子間距離 R が小さくなると，式 (6.30) の第2項以下は正の大きい値となり，強い斥力の原因となる．これは原子間の電子の交換を考慮することによって生じるため，**交換斥力**とよばれる．

6.2 分子間の結合と吸着

水 素 結 合

同族元素の水素化合物の性質を比べてみると，図 6.1 に示すように，HF, H_2O, NH_3 の融点や沸点が異常に高い．これは分子間に van der Waals 力よりも強い結合力が働くためである．この結合は，O, N, F 原子などの電気的に陰性が強い原子 (X) と直接に結合している H 原子が，外側に広がる電子分布（非共有電子対など）をもち，陰性の強い原子 (Y) とも結ばれて，X—H…Y 型の結合を作ることによるものであり，**水素結合**とよばれる．水素結合の結合エネルギーは 1～10 kcal/mol(5～30 kJ mol^{-1}) の程度であり，ふつうの化学結合の結合エネルギー (30～100 kcal/mol) よりも小さい．電子対を供与する原子 (Y) としては，O, N, F 原子のほかに Cl 原子などが関与する．

水素結合が分子間にできると，気体や溶液は理想気体や理想溶液とは一般に大きく異なる性質を示す．たとえば，ギ酸 HCOOH や酢酸 CH_3COOH は，二分子が会合して次のような**二量体**を作る（R は H 原子またはメチル基）．



気相や液相に存在するこのような二量体は，それぞれ単独の粒子のように振舞うため，独立に運動する粒子の物質量は，みかけの物質量よりも減少し，

理想気体や理想溶液とは異なる性質が現われる．

氷の結晶，タンパク質，DNA（デオキシリボ核酸）などの立体構造の形成には水素結合が非常に重要な役割を演じている．また，水素結合による分子間力は分散力などとともに，接着剤の接着作用の原因となる．

水素結合の効果は，分光学的性質にも現われる．X-H 基の伸縮運動を主成分とする分子振動の振動数は，水素結合の形成に伴って一般に低下する．これは，水素結合ができると，H 原子が Y 原子の方にも引かれるため，X-H 結合が伸びて結合力が弱まることによる．図 6.2 は *t*-ブタノール $(CH_3)_3COH$ の四塩化炭素 CCl_4 溶液の赤外吸収スペクトルにみられる O-H 伸縮振動の吸収帯である．温度が低いときには，水素結合していない自由分子が少なく，大多数が分子間水素結合で結ばれている．高温になると，水素結合が切れて，自由分子の割合が増加する．ギ酸，酢酸などのカルボン酸の分子振動も，自由分子の単量体と会合分子の二量体とで，顕著な変化を示す（表 6.4）．表 6.5 に示すように，アセトン CH_3COCH_3 の電子スペクトルの吸収極大波長 λ_{max} は，用いる溶媒の種類によって変化する．これは，カルボニル基

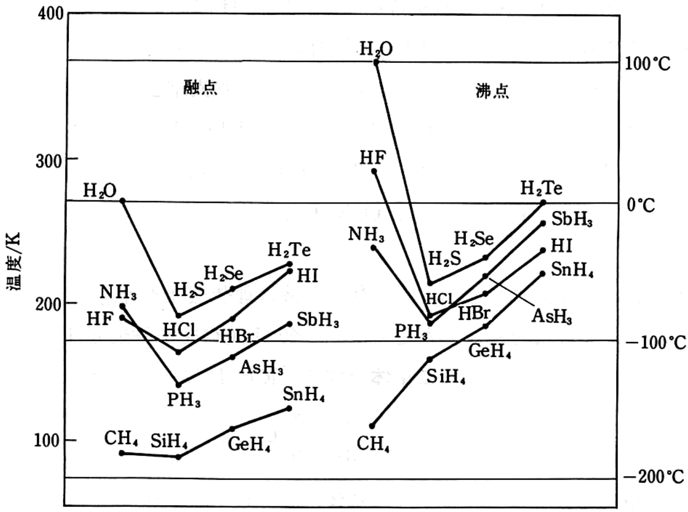


図 6.1　水素化合物の融点と沸点

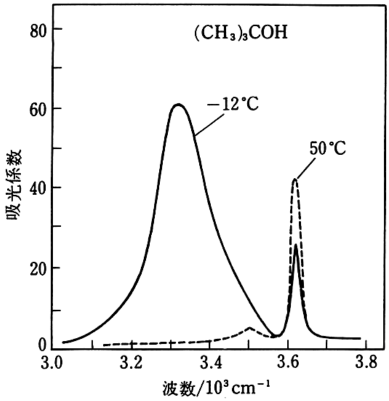


図 6.2 *t*-ブタノールの四塩化炭素溶液の赤外吸収スペクトル

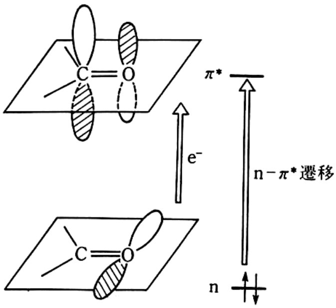


図 6.3 n-π^* 遷移

表 6.4 カルボン酸の分子振動の波数/cm^{-1}

分子振動	単量体	二量体
C=O 伸縮	1768	1701
O−H 伸縮	3521	3073
C−O 変角	1379	1425

表 6.5 アセトンの n-π^* 遷移の吸収極大波長

溶媒	λ_{max}/nm
ヘキサン	279
エタノール	272
メタノール	270
水	265

の O 原子上に主として分布する非結合性軌道（図 6.3 の n）から，反結合性の π 軌道（π^*）への n-π^* 遷移によるため，電子遷移に伴って O 原子が H 原子に電子対を供与する作用が弱められる．すなわち，水素結合が可能な水などの溶媒とは，基底状態では水素結合を作って安定化し，励起状態ではその効果を受けない．そのため，水素結合性溶媒中では，n-π^* 遷移の λ_{max} は短波長にシフトする．

水素結合は分子間だけでなく分子内にできることもある．分子間水素結合は沸点・融点を高める効果をもたらすが，**分子内水素結合**にはその効果がない（表 6.6）．分子内水素結合ができると慣性モーメントが変化するため，回転スペクトルの解析から，その有無が決められる．

X—H…Y 型水素結合が生じる仕組みを分子軌道論に基づいて考えてみよ

表 6.6　異性体の融点/℃の比較

化合物	o-異性体	p-異性体
ニトロフェノール	44	114
ニトロ安息香酸	144	241
ニトロアニリン	72	148
ジヒドロキシベンゼン	105	174

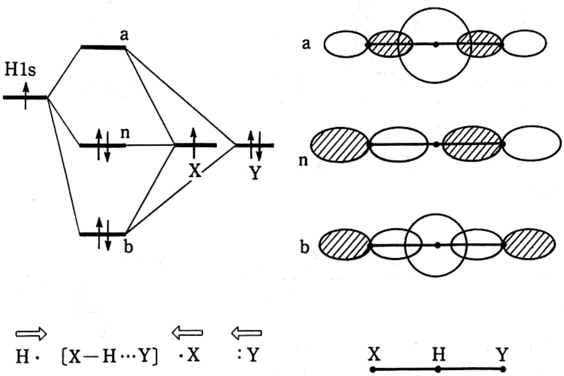


図 6.4　X—H···Y 水素結合系の軌道間相互作用

う．H 原子の ls 軌道，X 原子の不対電子軌道，Y 原子の電子対軌道間の三つの軌道間の相互作用が問題になる．X 原子と Y 原子の間には相互作用がないとすると，軌道間相互作用の結果は，図 6.4 に示すようになる．ここでは簡略化のために，X と Y の準位の差を無視し，X と Y の軌道を *p* 軌道として図形表示した．相互作用によって生じる結合性軌道 b および非結合性軌道 n に電子が 2 個ずつ入り，反結合性軌道 a には電子は収容されない．結合性軌道 b は，X と H および Y と H の両者とも結合的な位相で混合してできるため，この軌道の電子は H を中心に，三原子を直線的に結びつける．実際に，水素結合は直線性がよいほど強くなる傾向を示す．水素結合系の詳細な構造や結合エネルギー，分子振動，電荷分布を定量的に議論するためには，全系を一つの分子として取り扱って，*ab initio* MO 法を適用すればよい．

電荷移動錯体

淡黄色の化合物 *p*-ベンゾキノン（図 6.5-(a)）と無色のヒドロキノン（b）をベンゼンに溶かして混ぜ合わせると，溶液の色は赤色になる．これは（a）と（b）の 1 対 1 組成からなるキンヒドロン（c）とよばれる**分子化合物**が生じるためであり，その結晶は黒緑色の金属光沢を示す．分子化合物を生じて特有の色を出す例は，このほかにも非常に多い．デンプンにヨウ素を作用させると，紫色のヨウ素 (I_2) の色が鮮やかな青色に変る．これは，デンプンを構成するアミロペクチンのらせん状構造の中にヨウ素分子が取り込まれて，分子化合物ができることによる．各種のハロゲン化物（$AlBr_3$, BF_3, $SnCl_4$ など）と水，アンモニア，エーテル，アミンなどの間にも分子化合物ができる．これらの分子化合物は，電子供与体から電子受容体への電荷移動によって生じるため，**電荷移動錯体**ともよばれる．電荷移動結合には弱いものから強いものまでいろいろあるが，NH_3 と BF_3 から生じる H_3N-BF_3 の N-B 結合は，通常の化学結合と同程度の大きさの結合エネルギー（約 40 kcal/mol）をもつ．

電荷移動結合が生じる仕組みは図 6.6 に示すように，電子供与体 D の HOMO と電子受容体 A の LUMO との軌道間相互作用によって説明される．HOMO と LUMO の重なりが大きく，軌道エネルギーの差が小さいほど，軌道の安定化量 Δ と軌道の混合の程度が大きくなり，電荷の移動量も大きくなる．したがって，供与体のイオン化エネルギーが小さく，受容体の電子親和力が大きいほど，電荷移動結合を作りやすい．

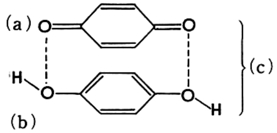


図 6.5 *p*-ベンゾキノン(a)とヒドロキノン(b)からなる分子化合物（キンヒドロン）(c)

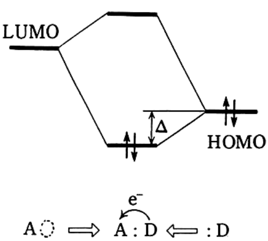


図 6.6 電子供与体 D と電子受容体 A の HOMO-LUMO 相互作用と電荷移動

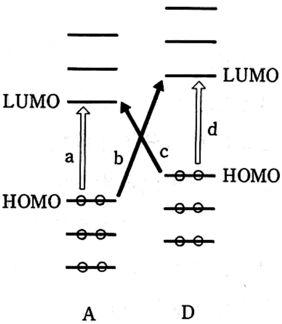


図6.7　電子受容体A，電子供与体Dの最長波長遷移a，dと電荷移動錯体の遷移b，c

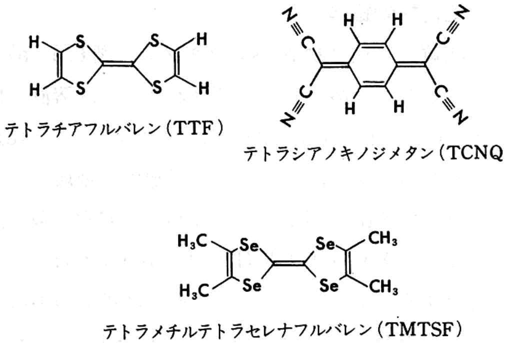


図6.8

電荷移動錯体の形成に伴って，しばしば顕著な色彩変化が現われる理由は次のように説明される．供与体Dと受容体Aの軌道エネルギー準位が図6.7のようであるとしよう．供与体分子の最長波長吸収帯は，DのHOMO-LUMO遷移dに相当する．受容体分子のそれも同様に遷移aに相当する．供与体と受容体が接近すると，両者間の遷移，b, cなどが可能になる．そのうち，DのHOMOとAのLUMOの間の遷移cは，最もエネルギー差が小さいため，これが最長波長遷移となる[a]．それぞれの遷移a, dが紫外領域にあって目には無色でも，それより長波長の遷移cが可視光の領域にあると，鮮烈な着色が生じる．

有機化合物の結晶は一般に電気伝導性が低い．ところが，有機分子間の電荷移動錯体の結晶の中には，きわめてよく電気を導き，金属と似た物性を示すものがある．テトラチアフルバレン（TTF）とテトラシアノキノジメタン（TCNQ）の電荷移動錯体は，室温から60Kまでの間で，金属とよく似た電気伝導性を示す．また，テトラメチルテトラセレナフルバレン（TMTSF）とPF_6の電荷移動錯体$(TMTSF)_2PF_6$は，超電導性を示す有機化合物の最初の例となった．

a）　実際には各準位とも軌道エネルギーが変化するが，この結論は変らない．

励起分子錯体

電子励起状態の分子 A* と基底状態の分子 M の反応によって生じる励起分子錯体 (AM)* を，**励起二量体（エキシマー）**という．

$$A^* + M \longrightarrow (AM)^*$$

励起二量体の多くは，発光して励起エネルギーを失うと解離する．

$$(AM)^* \longrightarrow h\nu + A + M$$

ここで放出される光子のエネルギー $h\nu$ は，一般に単量体の励起過程 ($A + h\nu_0 \rightarrow A^*$) に必要な光子のエネルギー $h\nu_0$ よりも小さい．励起二量体の形成と発光の仕組みは，図 6.9 によって説明される．A と M の軌道間相互作用では，電子対どうしおよび空軌道どうしの相互作用に支配されるため，安定な結合ができない．一方，A* と M は，不対電子と電子対および不対電子と空軌道の相互作用によって，強い結合力をもち，(AM)* を形成する．(AM)* の準位間の遷移エネルギー $h\nu$ は，図 6.9 から明らかなように，$h\nu_0$ よりも小さい．励起二量体ができるためには，A* がエネルギーを失わないうちに，M と都合よく接触しなければならない．そのため，A* の寿命が長く，A* と M の出会いの頻度が高いほど，(AM)* が形成されやすい．

励起二量体（表 6.7）はレーザー発振に利用される．レーザー発振は，高いエネルギー準位を占有する分子の割合が低いエネルギー準位を占有する分子

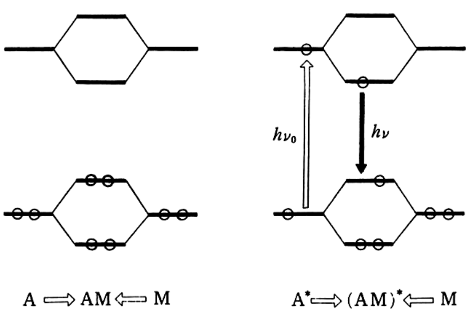


図 6.9　励起二量体（エキシマー）の形成と発光

表 6.7　エキシマーレーザーの発振波長/nm

Ar_2	126	ArF	193	KrCl	222	ArO	558	HgI	443
Kr_2	147	KrF	248	XeCl	308	XeO	558	HgBr	502
Xe_2	172	XeF	350	XeBr	282			HgCl	558

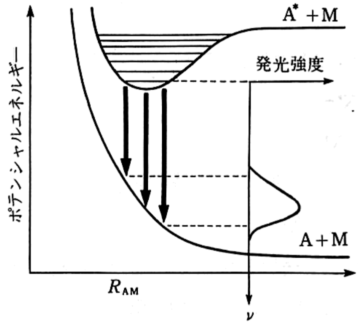


図 6.10　励起二量体のポテンシャル曲線と発光スペクトル

の割合よりも大きいとき（**逆転分布**）に，誘導放射によって一斉に発光遷移が起こる現象である[a]．(ArF)* などの励起二量体は，発光するとすぐ解離するため，逆転分布が得られやすい．また，放出された光子を再び吸収する分子がほとんど存在しないことも，強いレーザー発振を達成するのに有利である．さらに，基底状態のポテンシャル曲線が急であることから，発光スペクトルの波長幅が広くなるが，これは発振線の波長を連続的に変えるのに都合がよい．表 6.7 に示すように，種々の**エキシマーレーザー**が開発され，多方面で利用されている．

吸着分子

金属製の容器を真空ポンプで排気して 100 億分の 1 気圧 (10^{-10}atm) にすると，容器内に残留する分子は非常に少なくなるが，それでも 1 cm^3 に 10 億個以上の分子が存在する．質量分析計を用いて残留ガスの成分を分析してみると，H_2O がその主成分であることが多い．これは水分子が多量に容器の内壁に付着していてなかなか取り除かれないためである．このように固体表面に分子が付着する現象を**吸着**といい，付着している分子を吸着分子という．吸着分子が固体の表面から離れることを**脱着**というが，脱着の速度は一般に高温になると急激に増加する．そこで，金属容器を数百 °C に保って長時間排気したのち，室温に冷してから残留ガスの分析を再び行うと，今度は H_2O のピークはほとんど消え，残留ガスの量ははるかに少なくなる．このようにして，10 兆分の 1 気圧 (10^{-13}atm) よりもよい真空（**超高真空**）が作られる．超高真空になると，容器の壁面に存在する原子は，1 日に高々1 回程度しか，

a)　各エネルギー準位を占有する分子数の割合は，熱平衡状態では Boltzmann の分布則に従い，必ずエネルギーの低い準位の分布が大きくなる．非平衡状態ではこの分布にならずに，エネルギーの高い準位の方が大きい分布をもつことがある．これを逆転分布という．誘導放射については，3 章 2 節を参照せよ．

残留ガスの衝突を受けないようになる．固体の表面と分子の衝突に伴う反応や結晶の表面の本来の姿（残留ガスなどによる汚染を受けていない清浄な表面）を調べる研究，原子レベルで制御されたエレクトロニクス素材の製造などのために，このような超高真空が利用される．

分子が固体表面に吸着する原因には，van der Waals 力，水素結合，電荷移動結合，通常の化学結合などがある．van der Waals 力による吸着を，**物理吸着**という．吸着反応によって放出される熱エネルギーを**吸着熱**とよぶが，物理吸着の吸着熱は，N_2, O_2, CH_4 では，約 5 kcal/mol (約 20 kJ mol^{-1}) の程度である．化学結合による吸着は**化学吸着**とよばれ，その吸着熱は，30 kcal/mol～200 kcal/mol の範囲に及ぶ．吸着熱が 5～30 kcal/mol の場合は物理吸着と化学吸着の中間的なものであり，その区別は明確でない[a]．

吸着分子の量は，高精度の微量天びんを用いて測定される．また，各種の分光法によって吸着分子に関する種々の情報が得られる．電子エネルギー損失分光法（EELS），赤外反射分光法，表面増感 Raman 分光法などによって表面の分子振動が観測される．光電子分光法，Penning イオン化電子分光法からは，成分元素や電子状態に関する情報が得られる．さらに，低速電子回折法（LEED）によって，表面の原子・分子配列の規則性が調べられる．図 6.11 に，Ni の結晶表面でメタノール CH_3OH が熱分解する過程を，EELS で観測した例を示す．150 K では，O-H 伸縮振動，C-O 伸縮振動，CH_3 グループ振動などが観測されていることから，CH_3OH が分子の状態で吸着していることがわかる (表 5.11 参照)．ただし，O-H 伸縮振動の波数が気相のメタノール（3681 cm^{-1}）の場合と比べて，液相での値 (3328 cm^{-1}) に近いことから，隣接分子や結晶表面と相互作用して，O-H 基が水素結合かまたはそれと似た状態になっていることがわかる．そのため，O-H 基の水素原子は結合が切断されやすい状態にあると考えられる．実際に，180 K では，CH_3 グループ振動や C-O 伸縮振動が観測されているにもかかわらず，O-H 伸縮振動は消失し，メタノールの O-H 結合は解離する．300 K ではさらに分解反

a) 化学吸着の場合には，吸着分子と固体表面との特異的相互作用によることが多く，**単分子膜**になりやすい．物理吸着の場合は，吸着分子間にも吸着分子と固体表面との van der Waals 力と同程度の結合力が働くので，**多層膜**になりやすい．

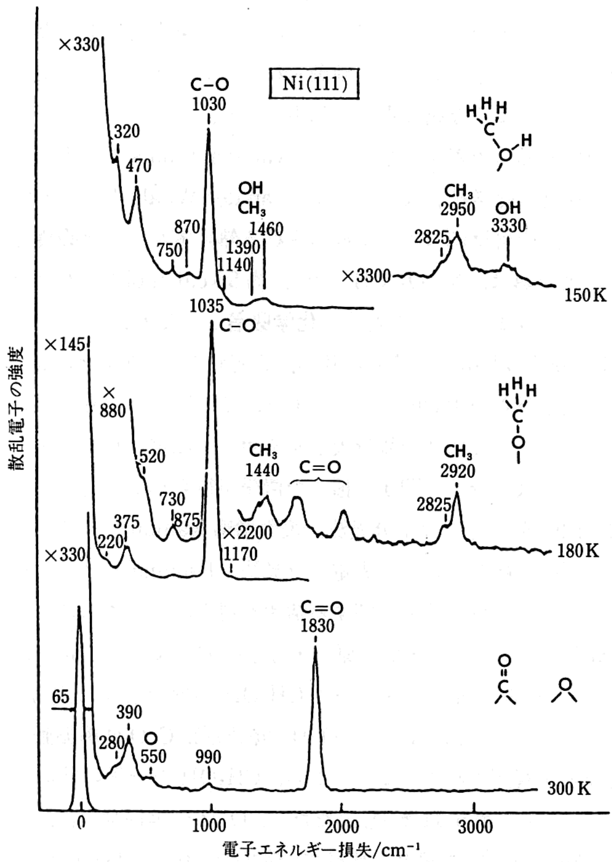


図 6.11　Ni 結晶表面に吸着したメタノール分子の熱分解過程の電子エネルギー損失スペクトル

(J. E. Demuth and H. Ibach, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 395 (1979))

応が進行し，メチル基も脱離する．質量分析法も併用すると，表面に残留する原子状水素は 380 K で H_2 分子として脱離し，吸着状態の CO 分子は 460 K で脱着し，また，原子状の C 原子と O 原子は 850 K で CO 分子として脱離することがわかる．

6章　問　題

［☆］

1. 分子間引力ポテンシャルの分子間距離 R に対する依存性？　① R^{-1}，② R^{-2}，③ R^{-3}，④ R^{-4}，⑤ R^{-5}，⑥ R^{-6}，⑦ R^{-7}，⑧ R^{-8}

2. 次のうち，双極子モーメントがなくても現われる分子間引力の原因？　① 同位体効果，② 配向効果，③ 誘起効果，④ 分散効果，⑤ 光電効果

3. 次の粒子間ポテンシャルのうち，指数関数を含まないもの？　① Morse ポテンシャル，② Lennard-Jones ポテンシャル，③ Buckingham ポテンシャル

4. 同種分子の集合系で，各分子のイオン化エネルギーが a 倍，分極率が b 倍，分子間距離が c 倍になると，London の分散力のエネルギーは何倍になるか？　① abc 倍，② a^2b/c^3 倍，③ ab/c^6 倍，④ ab^2c^3 倍，⑤ ab^2/c^6 倍，⑥ a^3b^2c 倍，⑦ ab^2c^3 倍，⑧ a^3b^2/c^3 倍

5. 水酸基をもつ分子間に水素結合ができることによって，増加または上昇する量？　① O-H 伸縮振動の振動数，② 水酸基の O-H 結合距離，③ 沸点，④ 融点，⑤ 蒸気圧，⑥ 粘性

6. 電荷移動錯体に現われる長波長の吸収帯はどのような電子遷移に基づくものか？　① 受容体の HOMO と供与体の LUMO の間の遷移，② 受容体の HOMO と LUMO の間の遷移，③ 供与体の HOMO と受容体の LUMO の間の遷移，④ 供与体の HOMO と LUMO の間の遷移

7. 受容体の電子受容性が増し，供与体の電子供与性が増すと，電荷移動吸収帯の吸収極大波長はどうなるか？　① 長波長にずれる，② 変らない，③ 短波長にずれる

8. 励起二量体からの発光は，単量体の吸光と比べて，どのような波長で起こるか？　① 長波長，② 同波長，③ 短波長

9. 次のうち，吸着現象と関連の深いもの？　① 染色・脱色作用，② 光電効果，③ クロマトグラフィー，④ ポーラログラフィー

10. 次のうち，van der Waals 分子？　① H_2，② Li_2，③ LiF，④ N_2，⑤ F_2，⑥ Ne_2，⑦ NaCl，⑧ Ar_2，⑨ KCl，⑩ ArNe

［☆☆］

11. van der Waals の状態方程式において，$dP/dV=0$, $d^2P/dV^2=0$ となる状態を**臨界点**といい，このときの温度 T_c，圧力 P_c，体積 V_c を，それぞれ臨界温度，臨界圧，臨界体積という．T_c, P_c, V_c は物質に固有な定数であり，**臨界定数**とよばれる．次の問，（i）（ii）に答えよ．

（i）　1 mol の気体について，次式を導け．

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

（ii）　表 6.1 の van der Waals 定数の値を用いて，He, H_2, N_2 の臨界定数を求めよ．

12.　表 6.3 の Lennard-Jones ポテンシャルの定数を用いて，He, Ne, Ar の原子間ポテンシャル曲線を描き，比較せよ．

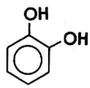
13.　Lennard-Jones ポテンシャル $U(R)=C_nR^{-n}-C_mR^{-m}$ は，結合エネルギーを D_e とすると，次のように表わされることを示せ．

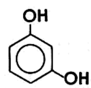
$$U(R) = D_e\left[\frac{m}{n-m}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^n-\frac{n}{n-m}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^m\right]$$

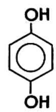
14.　ジヒドロキシベンゼンの 3 種の異性体（カテコール，ヒドロキノン，レソルシノール）の融点 (mp)，沸点 (bp) は表のようである．これについて，以下の問（i）～(iii) に答えよ．

（i）　表の (1) ～(3) の異性体は，それぞれ次の①～③のどの構造式に対応するか．

異性体	mp/°C	bp/°C
(1) カテコール	105	245
(2) ヒドロキノン	174	285
(3) レソルシノール	111	277

① 

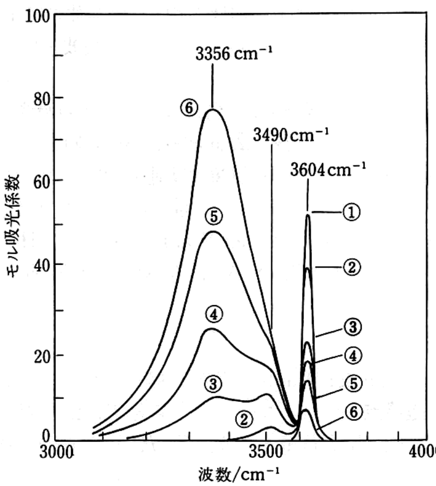
, ② 

, ③ 

（ii）　カテコールが他の異性体よりも低い沸点を示す理由を述べよ．

(iii)　融点の相違に注意して，各異性体の結晶中での分子間相互作用を論ぜよ．

15.　図の赤外吸収スペクトルは，溶液中に存在する t-ブタノール $(CH_3)_3COH$ の濃度を変化させて，スペクトルの変化を調べたものである．これについて以下の問（i）～(iv) に答えよ．



（i）　曲線①～⑥のうち，t-ブタノールの濃度が最も低いものはどれか．

（ii）　3604 cm^{-1} のピークは，何によるか．

(iii)　3490 cm^{-1} 付近のピークまたは肩は何によると考えられるか．

(iv)　3356 cm^{-1} 付近のピークは何によるか．また，幅が広いのはなぜか．

［☆☆☆］

16. 電子受容体Aと電子供与体Dが反応して電荷移動錯体Cができる反応，A＋D → C，および，この反応系の電子スペクトルに関連する以下の問（i）～(iii)に答えよ．

（i） 一方にテトラシアノエチレンを，他方にベンゼンおよびその置換体を用い，電子スペクトルの最長波長吸収帯の極大波長 λ_{max} を測定し，表の結果を得た．λ_{max} をイオン化エネルギー I と比較して，この実験結果を解釈し，I の空欄①の値を推定せよ．

	λ_{max}/nm	I/eV
ベンゼン	375	9.245
トルエン	408	8.82
メシチレン	445	8.40
ジュレン	510	①
ヘキサメチルベンゼン	530	7.85

（ii） 純粋にAとDをそれぞれ含む溶液を混合し，反応が進んで平衡に達したあとの溶液の電子スペクトルの吸光度 Q は，次式で表わされることを示せ．

$$Q = l\left[\epsilon_A a + \epsilon_D d + (\epsilon_C - \epsilon_A)\left(\frac{Kad}{1+Kd}\right)\right]$$

ただし，反応開始時のAの初期濃度を a，Dの初期濃度を $d\,(d \gg a)$ とし，平衡定数を K とする．
また，未反応のAとDおよび反応後の錯体Cのモル吸光係数をそれぞれ ϵ_A, ϵ_D, ϵ_C とし，光が溶液を通過する距離を l とする．

(iii) （ii）を参照し，電子スペクトルの測定を利用して，A＋D⇄Cの平衡定数 K を求める方法を考えよ．

17. z 軸上の2点A, Bにそれぞれ正の素電荷があり，各点から微小変位 (x_i, y_i, z_i) $(i=1$ または $2)$ だけずれた点に負の素電荷がある．2点A-B間の距離 R が微小変位より十分に大きいとすると，これらの素電荷間の相互作用は，AとBにそれぞれ位置する双極子モーメント間の相互作用と同等である．この相互作用エネルギーが次式で表わされることを示せ．

$$E_{AB} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}(2z_1z_2 - x_1x_2 - y_1y_2)$$

18. 原子の分極率 α は，次式で与えられることを示せ．

$$\alpha = \frac{2}{3}\frac{e^2}{I}\sum_i \langle r_i^2 \rangle$$

ただし，I は原子のイオン化エネルギー，$\langle r_i^2 \rangle$ は自由原子の基底状態の規格化された波動関数 $\Psi_n{}^\circ$ による $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ $(x_i, y_i, z_i$ は電子座標) の期待値であり，$\langle \hat{F} \rangle = \int \Psi_n{}^{\circ *} \hat{F} \Psi_n dq$ とおくと，以下の式が成り立つ．

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle r_i^2 \rangle$$

付　　録

A. 公　式

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$$

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

$$(uv)' = u'v + uv'$$

$$\int u'v\,dx = [uv] - \int uv'dx$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-1)}{2^{n+1}\quad a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} x^n$$

B. 行列と行列式　問題

1. **行列** $A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$ の i 行 j 列に位置する**要素**？　① a_{ij}, ② a_{ji}
2. $A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$, $B=\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$ とするとき，$C=A+B$ を行列 A と B の和という．行列 C の要素 c_{ij}？　① $c_{ij}=a_{ii}+b_{jj}$, ② $c_{ij}=a_{ij}+b_{ji}$, ③ $c_{ij}=a_{ij}+b_{ij}$
3. **単位行列 1** の要素 δ_{ij}（δ_{ij} は Kronecker のデルタとよばれる）？　① $\{\delta_{ii}=0, \delta_{ij}(i\neq j)=1\}$, ② $\left\{\delta_{ii}=1, \delta_{ij}(i\neq j)=\frac{1}{2}\right\}$, ③ $\{\delta_{ii}=1, \delta_{ij}(i\neq j)=0\}$
4. **零行列** O の要素 o_{ij}？　① $\{o_{ii}=0, o_{ij}(i\neq j)=1\}$, ② $\{o_{ii}=o_{ij}=0\}$, ③ $\{o_{ii}=1, o_{ij}(i\neq j)=0\}$
5. 行列 A と定数 x との**積**，$xA=Ax$, に等しい行列 C の要素 c_{ij}？　① $c_{ij}=x+a_{ij}$, ② $c_{ij}=xa_{ji}$, ③ $c_{ij}=xa_{ij}$
6. $C=xA+By$ の要素 c_{ji}？　① $c_{ji}=xa_{ij}+b_{ji}y$, ② $c_{ji}=xa_{ji}+yb_{ji}$, ③ $c_{ji}=xa_{ji}+b_{ij}y$
7. **正方行列**の行数を n, 列数を m とすると？　① $n>m$, ② $n=m$, ③ $n<m$
8. n 次元の正方行列 A と B の**積**からなる行列 $C=AB$ の要素 c_{ij}？　① $c_{ij}=$

$\sum_{k=1}^{n} a_{ik}b_{kj}$, ② $c_{ij}=\sum_{k=1}^{n} a_{ik}b_{jk}$, ③ $c_{ij}=\sum_{k=1}^{n} a_{ki}b_{kj}$

9. n 次元の正方行列 $\boldsymbol{A}$ の**対角要素**の総和を $\boldsymbol{A}$ の**トレース**という．その値？ ① 1, ② n, ③ $\sum_{i=1}^{n} a_{ii}$, ④ 0

10. 行列 $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ が**交換可能**（**可換**）であれば？ ① $\boldsymbol{AB}+\boldsymbol{BA}=\boldsymbol{O}$, ② $\boldsymbol{AB}=\boldsymbol{BA}$, ③ $\boldsymbol{AB}-\boldsymbol{BA}=\boldsymbol{O}$, ④ $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{B}$

11. 行列 $\boldsymbol{A}$ の**転置行列** $\boldsymbol{A}^t=\boldsymbol{B}$ の要素 b_{ij}？ ① $b_{ij}=\delta_{ij}$, ② $b_{ij}=a_{ji}$, ③ $b_{ij}=a_{ij}{}^{-1}$

12. 正方行列 $\boldsymbol{A}$ が**対称行列**であれば？ ① $a_{ij}=\delta_{ij}$, ② $a_{ij}=a_{ji}$, ③ $a_{ij}=(a_{ii}+a_{jj})/2$, ④ $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{1}$, ⑤ $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}^t$, ⑥ $\boldsymbol{AA}^t=\boldsymbol{1}$, ⑦ $\boldsymbol{A}-\boldsymbol{A}^t=\boldsymbol{O}$

13. n 個の相異なるものに順番をつけて一列に並べたもの $(p_1, p_2, \cdots, p_n)$ を**順列**といい，$\boldsymbol{P}_n$ で表わす．成分 $p_1 \sim p_n$ を入換えて得られる相異なる順列 $\boldsymbol{P}_n$ の数は何通りか？ ① n, ② n^2, ③ $n!$, ④ $n(n+1)/2$

14. n 次元の正方行列の要素の数？ ① n, ② n^2, ③ $n!$, ④ $n(n+1)/2$

15.

$$
\begin{aligned}
P = (x_1-x_2)(x_1-x_3)(x_1-x_4)&\cdots\cdots\cdots(x_1-x_n)\\
(x_2-x_3)(x_2-x_4)&\cdots\cdots\cdots(x_2-x_n)\\
(x_3-x_4)&\cdots\cdots\cdots(x_3-x_n)\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\qquad(x_{n-1}-x_n)
\end{aligned}
$$

について，以下の問（i）～(iv) に答えよ．

（i） x の添字 i と $j(i\neq j)$ を交換すると，P の値はもとの何倍になるか？ ① 1倍，② 0倍，③ −1倍

（ii） x の添字の交換を2回行うと，P の値はもとの何倍になるか？ ① 1倍，② 0倍，③ −1倍，④ 2倍，⑤ −2倍

(iii) x の添字の交換を奇数回行うと，P の値はもとの何倍になるか？ ① 1倍，② 0倍，③ −1倍

(iv) i と $j(i\neq j)$ の交換を**互換**という．互換の回数が n ならば P の値はもとの何倍になるか？ ① n 倍，② $(-1)^n$ 倍，③ $(n-1)$ 倍

16. 自然数1～n の順列 $(1, 2, \cdots, n)$ の順序を入換えて，順列 $\boldsymbol{P}=(p_1, p_2, \cdots, p_n)$ を作るときの互換の回数を p とする．この順列 $\boldsymbol{P}$ を用いると，n 次の正方行列 $\boldsymbol{A}$ の**行列式** $|\boldsymbol{A}|$ の**展開式**は次式で表わされる．

$$|\boldsymbol{A}| = \sum_{\boldsymbol{P}} (-1)^p a_{1p_1}a_{2p_2}\cdots a_{np_n}$$

ここで，和は相異なるすべての順列 $\boldsymbol{P}$ についてとる．この式を用いて，$n=2$ の場合の行列式 $|\boldsymbol{A}|$ の展開式を求めると？ ① $a_{11}-a_{12}+a_{21}-a_{22}$, ② $a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}$, ③ $a_{11}a_{22}+a_{12}a_{21}$, ④ $a_{11}a_{12}+a_{21}a_{22}$

17. 任意の2行または2列を交換して得られる行列の行列式は，もとのものの何倍か？ ① 1倍，② 0倍，③ −1倍

18. 任意の2行または2列が等しい行列の行列式の値？ ① 0，② 1，③ −1

19.　行列の積 $\boldsymbol{AB}$ の行列式 $|\boldsymbol{AB}|$ と値が等しいもの？　① $|\boldsymbol{A}|+|\boldsymbol{B}|$, ② $|\boldsymbol{A}||\boldsymbol{B}|$, ③ $|\boldsymbol{B}||\boldsymbol{A}|$, ④ $|\boldsymbol{A}|-|\boldsymbol{B}|$

20.　$\boldsymbol{A}$ の転置行列 $\boldsymbol{A}^t$ の行列式と値が等しいもの？　① $|\boldsymbol{A}|$, ② $\frac{1}{2}|\boldsymbol{A}|$, ③ $-|\boldsymbol{A}|$, ④ $|\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}^t|$, ⑤ $|\boldsymbol{A}|^{-1}$

21.　n 次元の正方行列 $\boldsymbol{A}$ に対し，$\boldsymbol{XA}=\boldsymbol{AX}=\boldsymbol{1}$ となる行列が存在するとき，$\boldsymbol{A}$ を**正則行列**といい，このような $\boldsymbol{X}$ を $\boldsymbol{A}$ の**逆行列**とよび，$\boldsymbol{A}^{-1}$ で表わす．$\boldsymbol{A}^{-1}$ の逆行列と等しいもの？　① $\boldsymbol{A}$, ② $-\boldsymbol{A}$, ③ $\boldsymbol{A}^{-1}$, ④ $(\boldsymbol{A}^{-1})^{-1}$

22.　正則行列 $\boldsymbol{A}$ の行列式の値？　① $|\boldsymbol{A}|=0$, ② $|\boldsymbol{A}|=1$, ③ $|\boldsymbol{A}|\neq 0$

23.　3 次元の**列ベクトル** $\boldsymbol{a}$？

① $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$, ② $\begin{pmatrix} a_{12} \\ a_{22} \\ a_{32} \end{pmatrix}$, ③ $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$, ④ $(a_1\ a_2\ a_3)$

24.　n 個のベクトル $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3, \cdots, \boldsymbol{a}_n$ の**線型結合（1 次結合）** $\boldsymbol{b}=c_1\boldsymbol{a}_1+c_2\boldsymbol{a}_2+c_3\boldsymbol{a}_3+\cdots+c_n\boldsymbol{a}_n$ が**零ベクトル** $\boldsymbol{o}$ に等しくなるような $c_1\sim c_n$ の値の組合せとして，$c_1\sim c_n$ がすべて 0 に等しくなる組合せ以外のものが存在するとき，これらの n 個のベクトル $\boldsymbol{a}_1\sim\boldsymbol{a}_n$ は互いに［　　?　　］という．　①線型独立である，②線型従属である，③線型従属でない．

25.　$\boldsymbol{A}$ の要素 a_{ij} をすべてその共役複素数で置換えて得られる**共役行列** $\boldsymbol{A}^*=\boldsymbol{B}$ の要素 b_{ij}？　① $b_{ij}=a_{ji}$, ② $b_{ij}=a_{ij}^*$, ③ $b_{ij}=a_{ji}^*$

26.　$\boldsymbol{A}$ の**共役転置行列** $\boldsymbol{A}^\dagger$？　① $\boldsymbol{A}^\dagger=(\boldsymbol{A}^t)^*$, ② $\boldsymbol{A}^\dagger=(\boldsymbol{A}^{-1})^*$, ③ $\boldsymbol{A}^\dagger=(\boldsymbol{A}^*)^t$, ④ $\boldsymbol{A}^\dagger=(\boldsymbol{A}^*)^{-1}$, ⑤ $\boldsymbol{A}^\dagger=(\boldsymbol{A}^*)^*$

27.　逆行列，転置行列，共役転置行列の記号 -1, t, および，$\dagger$ をまとめて a で代表させるとき，これらの行列に共通する性質？　① $(\boldsymbol{A}^a)^a=\boldsymbol{A}$, ② $(\boldsymbol{A}^a)^a=\boldsymbol{A}^*$, ③ $(\boldsymbol{A}^a)^a=\boldsymbol{1}$, ④ $(\boldsymbol{AB})^a=\boldsymbol{A}^a\boldsymbol{B}^a$, ⑤ $(\boldsymbol{AB})^a=\boldsymbol{B}^a\boldsymbol{A}^a$

28.　$\boldsymbol{A}^\dagger=\boldsymbol{A}$ を満たす行列 $\boldsymbol{A}$ を，**Hermite 行列**という．$\boldsymbol{C}=\boldsymbol{A}^\dagger$ の要素 c_{ij}？　① $c_{ij}=a_{ji}^*$, ② $c_{ij}=a_{ij}^*$, ③ $c_{ij}=a_{ij}$

29.　Hermite 行列 $\boldsymbol{A}$ について成り立つ関係？　① $\boldsymbol{A}^\dagger\boldsymbol{A}=\boldsymbol{1}$, ② $\boldsymbol{A}^*=\boldsymbol{A}^t$, ③ $\boldsymbol{A}=(\boldsymbol{A}^t)^*$

30.　Hermite 行列の行列式の値？　① 0, ② 1, ③自然数, ④正の実数, ⑤実数, ⑥複素数

31.　二つの Hermite 行列 $\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ の積 $\boldsymbol{AB}$ が Hermite 行列であるための必要十分条件？　① $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{B}^\dagger$, ② $\boldsymbol{AB}=\boldsymbol{BA}$, ③ $\boldsymbol{AB}=\boldsymbol{1}$

32.　$\boldsymbol{A}^\dagger\boldsymbol{A}=\boldsymbol{AA}^\dagger=\boldsymbol{1}$ を満たす行列 $\boldsymbol{A}$ を，**ユニタリ行列**といい，その要素がすべて実数であるときは，とくに，**直交行列**という．次のうち，2 次元の直交行列？

① $\begin{pmatrix} \cos\theta & -\cos\theta \\ \sin\theta & \sin\theta \end{pmatrix}$, ② $\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ \cos\theta & -\sin\theta \end{pmatrix}$, ③ $\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$

33.　直交行列 $\boldsymbol{A}$ とその転置行列 $\boldsymbol{A}^t$ の積 $\boldsymbol{AA}^t$ に等しい行列 $\boldsymbol{C}$？　① $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{1}$, ② $\boldsymbol{C}$

$= \boldsymbol{O}$, ③ $\boldsymbol{C} = -1$, ④ $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{A}^t \boldsymbol{A}$

34. 列ベクトル $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ の直交行列 $\boldsymbol{A}$ による**直交変換** $\boldsymbol{A}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ によって得られる列ベクトル？

①$\begin{pmatrix} x\cos\theta - y\sin\theta \\ x\sin\theta + y\cos\theta \end{pmatrix}$, ②$\begin{pmatrix} x\sin\theta + y\cos\theta \\ x\cos\theta - y\sin\theta \end{pmatrix}$, ③$\begin{pmatrix} x\cos\theta + y\sin\theta \\ x\sin\theta - y\cos\theta \end{pmatrix}$

35. ユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ の性質？ ① $\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U} = 1$, ② $\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U} = \boldsymbol{O}$, ③ $\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U} = -1$, ④ $|\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U}| = |\boldsymbol{U}^\dagger||\boldsymbol{U}|$, ⑤ $|\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U}| = |\boldsymbol{U}|^2$, ⑥ $|\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U}| = 1$, ⑦ $|\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U}| = |\boldsymbol{U}\boldsymbol{U}^\dagger|$, ⑧ $|\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U}| = 1$, ⑨ $|\boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{U}| = 0$, ⑩ $|\boldsymbol{U}| = 1$, ⑪ $|\boldsymbol{U}| = 0$, ⑫ $|\boldsymbol{U}| = e^{i\theta}$

36. 列ベクトル $\boldsymbol{x}$ のユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ による**ユニタリ変換** $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{x}$ ？ ① $y_i = \sum_j u_{ij} x_i$, ② $y_i = \sum_j u_{ji} x_j$, ③ $y_i = \sum_j u_{ij} x_j$

37. 行ベクトル $\boldsymbol{a}$ のユニタリ変換 $\boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}\boldsymbol{U}$ ？ ① $b_i = \sum_j a_j u_{ji}$, ② $b_i = \sum_j a_i u_{ij}$, ③ $b_i = \sum_j a_j u_{ij}$

38. $\boldsymbol{A}\boldsymbol{x} = \lambda \boldsymbol{x}$ が $\boldsymbol{x} \neq \boldsymbol{o}$ なる解 $\boldsymbol{x}_\lambda$ をもつとき，λ を $\boldsymbol{A}$ の**固有値**，$\boldsymbol{x}_\lambda$ を固有値 λ に属する（対応する）**固有ベクトル**という．このような解が存在するための必要十分条件？ ① $|\boldsymbol{A}| = 0$, ② $|\boldsymbol{A} - \lambda \boldsymbol{1}| = 0$, ③ $|\boldsymbol{A}| = \boldsymbol{1}$

39. 対角行列 $\boldsymbol{\Lambda}$ の要素 λ_{ij} ？ ① $\lambda_{ij}(i \neq j) = 0$, ② $\lambda_{ij} = \delta_{ij}$, ③ $\lambda_{ij} = 0$

40. (Hermite 行列の**対角化**) 適当なユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ を選べば，Hermite 行列 $\boldsymbol{H}$ から，対角行列 $\boldsymbol{\Lambda} = \boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{H} \boldsymbol{U}$ が作られる．$\boldsymbol{\Lambda}$ の対角要素 $\lambda_{ii} = \lambda_i$ は $\boldsymbol{H}$ の固有値である．λ_i の値は？ ① 0，②自然数，③実数，④複素数

41. 全部が 0 ではない n 個の任意の複素数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ に対して，n 次元の**正の Hermite 行列** $\boldsymbol{A}$ の要素 a_{ij} は，$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_i^* x_j > 0$ を満たす．$\boldsymbol{A}$ の固有値は？ ① 0，②自然数，③正の実数，④負の実数，⑤複素数

42. Hermite 行列 $\boldsymbol{A}$ の要素 a_{ij} と，ベクトル $\boldsymbol{x}$ の要素 x_i を用いて表わされる次の形の式，$\sum_i \sum_j a_{ij} x_i^* x_j$ を **Hermite 形式**という．Hermite 形式は適当なユニタリ変換 $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{x}'$ によって**標準形** $\sum_i \lambda_i |x_i'|^2$ に変換される．このとき，λ_i を対角要素とする対角行列 $\boldsymbol{\Lambda}$ は？ ① $\boldsymbol{\Lambda} = \boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{A}$, ② $\boldsymbol{\Lambda} = \boldsymbol{U}^\dagger \boldsymbol{A} \boldsymbol{U}$, ③ $\boldsymbol{\Lambda} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{U}$ [Hermite 形式の a_{ij} と x_i がすべて実数の場合は 2 次形式とよばれ，これを標準形に導くことを，**2 次形式の標準化**という．]

43. ベクトル $\boldsymbol{x}$ と $\boldsymbol{y}$ の**内積**は，$(\boldsymbol{y}, \boldsymbol{x}) = y_1^* x_1 + y_2^* x_2 + \cdots + y_n^* x_n$ で与えられる．この値が 0 であるとき，$\boldsymbol{x}$ と $\boldsymbol{y}$ とは**直交**するという．Hermite 行列の相異なる固有値に属す固有ベクトルの間の内積の値？ ① 1，② 0，③ −1

44. (Schmidt の直交化法) 線型独立なベクトル $\boldsymbol{a}_1$ と $\boldsymbol{a}_2$ が互いに直交しないとき，$\boldsymbol{a}_2$ の代りに，$\boldsymbol{a}_2' = \boldsymbol{a}_1 - c\boldsymbol{a}_2$ として，$\boldsymbol{a}_1$ と $\boldsymbol{a}_2'$ が互いに直交するように c を定めると？

① $c=\dfrac{(\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_1)}{(\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2)}$, ② $c=\dfrac{(\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2)}{(\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_1)}$, ③ $c=\dfrac{(\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2)}{(\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_2)}$

45. $|\boldsymbol{A}_i|\neq 0$ となる n 個の正方行列を対角位置に並べ，残りの左下半分はすべて 0 となる行列 $\boldsymbol{Z}$ を作った．$\boldsymbol{Z}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{A}_1 & & & \\ & \boldsymbol{A}_2 & & \\ \text{すべて} & & \boldsymbol{A}_3 & \\ 0 & & & \ddots \\ & & & & \boldsymbol{A}_n\end{bmatrix}$ この $\boldsymbol{Z}$ の行列式 $|\boldsymbol{Z}|$ の値？

① $|\boldsymbol{A}_1|+|\boldsymbol{A}_2|+\cdots+|\boldsymbol{A}_n|$, ② 0, ③ $|\boldsymbol{A}_1|\cdot|\boldsymbol{A}_2|\cdot\cdots\cdot|\boldsymbol{A}_n|$

46. **永年方程式**（**固有方程式**または**特性方程式**）$|\boldsymbol{A}-\lambda\boldsymbol{B}|=0$ の根 λ を対角要素とする対角行列 $\boldsymbol{\Lambda}$ を，$\boldsymbol{P}^\dagger\boldsymbol{A}\boldsymbol{P}=\boldsymbol{\Lambda}$ となるような変換行列 $\boldsymbol{P}$ を定めることによって求める問題は，$\boldsymbol{A}$ と $\boldsymbol{B}$ がともに Hermite 行列で，とくに $\boldsymbol{B}$ が正の Hermite 行列ならば，次の（i），（ii）の方法によって解かれる．

（i） $\boldsymbol{B}$ をユニタリ行列で対角化すると対角要素 d_i はすべて正となるから，$\sqrt{d_i}$ を対角要素とする対角行列を $\boldsymbol{K}$ とおくと，$\boldsymbol{K}^\dagger\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{B}\boldsymbol{U}\boldsymbol{K}=\boldsymbol{1}$ となる．また，$\boldsymbol{K}^\dagger\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{A}\boldsymbol{U}\boldsymbol{K}$ は Hermite 行列となるから，適当なユニタリ行列 $\boldsymbol{V}$ を用いて，$\boldsymbol{V}^\dagger(\boldsymbol{K}^\dagger\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{A}\boldsymbol{U}\boldsymbol{K})\boldsymbol{V}=\boldsymbol{\Lambda}$ の形に変換できる．したがって，$\boldsymbol{P}=$？ ① $\boldsymbol{VKU}$, ② $\boldsymbol{UKV}$, ③ $\boldsymbol{AB}$

（ii） $\boldsymbol{B}=\boldsymbol{L}\boldsymbol{L}^\dagger$ と書ける．$\boldsymbol{C}=\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{L}^\dagger)^{-1}$ は Hermite 行列になるから，ユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ により，$\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{C}\boldsymbol{U}=\boldsymbol{\Lambda}$ の形にできる．この方法では，$\boldsymbol{P}=$？ ① $\boldsymbol{LU}$, ② $\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{U}$, ③ $(\boldsymbol{L}^\dagger)^{-1}\boldsymbol{U}$

47. 前問と同じ条件で，$\boldsymbol{A}\boldsymbol{x}=\lambda\boldsymbol{B}\boldsymbol{x}$ を満たす固有ベクトル $\boldsymbol{x}$ は，$\boldsymbol{P}^\dagger\boldsymbol{A}\boldsymbol{P}\boldsymbol{x}'=\lambda\boldsymbol{1}\boldsymbol{x}'$ を満たすベクトル $\boldsymbol{x}'$ と変換行列 $\boldsymbol{P}$ を用いて求められる．$\boldsymbol{x}=$？ ① $\boldsymbol{P}\boldsymbol{x}'$, ② $\boldsymbol{x}'\boldsymbol{P}$, ③ $\boldsymbol{P}^{-1}\boldsymbol{x}'$

B の解答

1. ①, **2.** ③, **3.** ③, **4.** ②, **5.** ③, **6.** ②, **7.** ②, **8.** ①, **9.** ③, **10.** ② ③, **11.** ②, **12.** ② ⑤ ⑦, **13.** ③, **14.** ②, **15.** (i) ③ (ii) ① (iii) ③ (iv) ②, **16.** ②, **17.** ③, **18.** ①, **19.** ②③, **20.** ①, **21.** ①④, **22.** ③, **23.** ①②, **24.** ②, **25.** ②, **26.** ①③, **27.** ①⑤, **28.** ①③, **29.** ②③, **30.** ⑤, **31.** ②, **32.** ③, **33.** ①④, **34.** ①, **35.** ①④～⑧⑫, **36.** ③, **37.** ①, **38.** ②, **39.** ①, **40.** ③, **41.** ③, **42.** ②, **43.** ②, **44.** ①, **45.** ③, **46.** (i)②(ii)③, **47.** ①

C. 多変数関数　問題

1. 変数 x についての偏微分操作 $\dfrac{\partial}{\partial x}$ は，他の変数はすべて定数とみなし，x についてのみ微分することを意味する．2 変数の関数 $f(x,y)$ の x に関する偏微分 $\dfrac{\partial f(x,y)}{\partial x}=$？ ① $\displaystyle\lim_{h\to 0}\frac{f(x,y+h)-f(x,y)}{h}$, ② $\displaystyle\lim_{h\to 0}\frac{f(x+h,y)-f(x,y)}{h}$, ③ $\displaystyle\lim_{h\to 0}\frac{f(x+h,y+h)-f(x,y)}{h}$

2. $f(x,y)=3x^2+2xy+1$ について，以下の（i）～（v）の偏微分を求めよ．

（i）　$\dfrac{\partial f}{\partial x}=?$　① $6x$, ② $6x+2y$, ③ $6x+2$

（ii）　$\dfrac{\partial f}{\partial y}=?$　① 2, ② $2x$, ③ 0

（iii）　$\dfrac{\partial^2 f}{\partial x^2}=\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)=?$　① 6, ② 8, ③ 2

（iv）　$\dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}=\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)=?$　① 6, ② 8, ③ 2

（v）　$\dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}=\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial f}{\partial y}\right)=?$　① 6, ② 8, ③ 2

3.　直交座標に関する1次の偏微分演算子 $\dfrac{\partial}{\partial x}, \dfrac{\partial}{\partial y}, \dfrac{\partial}{\partial z}$ を成分とするベクトルを記号 ∇（ナブラ）で表わす．3次元の $\nabla=?$　① $\nabla=\dfrac{\partial}{\partial x}+\dfrac{\partial}{\partial y}+\dfrac{\partial}{\partial z}$, ② $\nabla=\dfrac{\partial}{\partial x}\dfrac{\partial}{\partial y}\dfrac{\partial}{\partial z}$, ③ $\nabla=\left(\dfrac{\partial}{\partial x}, \dfrac{\partial}{\partial y}, \dfrac{\partial}{\partial z}\right)$

4.　∇ と ∇ の内積 (∇, ∇) は，$\nabla \cdot \nabla$ または ∇^2 とも書かれ，Laplace 演算子△に等しい．3次元の $\nabla^2=?$　① $\nabla^2=\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$, ② $\nabla^2=\left(\dfrac{\partial}{\partial x}\dfrac{\partial}{\partial y}\dfrac{\partial}{\partial z}\right)^2$, ③ $\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}, \dfrac{\partial^2}{\partial y^2}, \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$

5.　デカルト座標 (x, y, z) の代りに，直交曲線座標 (u_1, u_2, u_3) を用いると，3次元の微小体積要素は $dxdydz=Jdu_1du_2du_3$ と書かれ，また，$\nabla^2=\dfrac{1}{J}\sum_{i=1}^{3}\dfrac{\partial}{\partial u_i}\left(\dfrac{J}{g_i^2}\dfrac{\partial}{\partial u_i}\right)$ と表わされる．ここで，$J=g_1g_2g_3$ であり，$g_i=\left[\left(\dfrac{\partial x}{\partial u_i}\right)^2+\left(\dfrac{\partial y}{\partial u_i}\right)^2+\left(\dfrac{\partial z}{\partial u_i}\right)^2\right]^{1/2}$ である．3次元の極座標 $(u_1=r, u_2=\theta, u_3=\varphi)$ に以上の公式を適用し，次の問（i），（ii）に答えよ．

（i）　$dxdydz=?$　① $drd\theta d\varphi$, ② $rdrd\theta d\varphi$, ③ $r^2\sin\theta drd\theta d\varphi$

（ii）　$\nabla^2=?$　① $\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial \theta^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$, ② $\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial}{\partial r}\right)+\dfrac{1}{r^2\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial \theta}\right)+\dfrac{1}{r^2\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$, ③ $\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}+\dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial \theta^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$

6.（Lagrange の未定係数法）　2変数の関数 $f(x, y)$ と $g(x, y)$ の変分 δf および δg は，それぞれ，各変数の変分 $\delta x, \delta y$ を用いて次のように表わされる．

$$\delta f=\frac{\partial f}{\partial x}\delta x+\frac{\partial f}{\partial y}\delta y$$

$$\delta g=\frac{\partial g}{\partial x}\delta x+\frac{\partial g}{\partial y}\delta y$$

f および g がともに点 (x, y) で極値をもつためには，$\delta f=0, \delta g=0$ が同時に成り立たなければならない．よって，$-\delta x/\delta y$ を計算し，比較すると，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\Big/\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)=\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)\Big/\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right) \tag{1}$$

この式は，$G(x,y)=f(x,y)-\lambda g(x,y)$ が点 (x,y) で極値をとるための条件 $\left(\frac{\partial G}{\partial x}=0, \frac{\partial G}{\partial y}=0\right)$ と同値であることを示せ．ただし，λ は未定の定数．

C の解答

1.②，**2.**（i）②（ii）②（iii）①（iv）③（v）③，**3.**③，**4.**①，**5.**（i）③（ii）②（$g_1=1, g_2=r, g_3=r\sin\theta$）

6.　$G(x,y)$ が極値をとるためには，$\delta G=\delta f-\lambda\delta g=\left(\frac{\partial f}{\partial x}-\lambda\frac{\partial g}{\partial x}\right)\delta x+\left(\frac{\partial f}{\partial y}-\lambda\frac{\partial g}{\partial y}\right)\delta y=0$. ほかに条件は何もないから，$\delta x$ と δy は任意．よって，この式の δx と δy の係数は 0 でなければならない．すなわち，$\frac{\partial G}{\partial x}=\left(\frac{\partial f}{\partial x}-\lambda\frac{\partial g}{\partial x}\right)=0, \frac{\partial G}{\partial y}=\left(\frac{\partial f}{\partial y}-\lambda\frac{\partial g}{\partial x}\right)=0$. 逆に，$\frac{\partial G}{\partial x}=\frac{\partial G}{\partial y}=0$ ならば $\delta G=0$ となる．したがって，$\left(\frac{\partial G}{\partial x}=0, \frac{\partial G}{\partial y}=0\right)$ は G が極値をとるための必要十分条件．

ここで，λ について，$\lambda=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\Big/\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)=\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\Big/\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)$ が得られるが，これを書換えると，問の式(1)が得られる．また，式(1)を仮定すれば，逆に定数 λ を導入することにより，$\delta G=0$ が導かれる．したがって，式(1)は，$G(x,y)$ が極値をとるための条件と同値．

D.　国際単位系（SI）

SI 基本単位

時間　**秒**（s）　^{133}Cs 原子の基底状態の二つの超微細準位（$F=4, M=0$ および $F=3, M=0$）の間の遷移に対応する放射の振動周期の 9192631770 倍を 1 秒とする．

長さ　**メートル**（m）　光が真空中で 1/299792458 s の間に進む距離を 1 メートルとする．

質量　**キログラム**（kg）　国際キログラム原器（白金イリジウム合金）の質量を 1 キログラムとする．

電流　**アンペア**（A）　無限に小さい円形断面をもつ 2 本の直線状導体を真空中で 1m の間隔で無限に長く張り，それに定電流を通じたとき，これらの導体間に働く力が長さ 1m につき 2×10^{-7}N であれば，その定電流を 1 アンペアと定義する．

温度　**ケルビン**（K）　水の三重点の熱力学的温度の 1/273.16 を 1 ケルビンとする．

物質量　**モル**（mol）　0.012 kg の ^{12}C に含まれる炭素原子の数と同数の構成粒子を含む系の物質量を 1 モルとする．

光度　**カンデラ**（cd）　周波数 540×10^{12}Hz の単色放射を放出し，所定の方向の放射強度が 1/683 W sr^{-1} である光源の，その方向における光度を 1 カンデラとする．

SI 補助単位

平面角　**ラジアン**（rad）　半径と等しい長さの円弧をはさむ 2 本の半径の間に含ま

れる平面角を1ラジアンとする．

立体角　**ステラジアン**（sr）　球の表面にその半径の平方に等しい面積の図形を置いたときに，その球の中心からこの図形の外周を結ぶ直線群によって切り取られる立体角を1ステラジアンとする．

SI 接頭語

10^{-1}	デ　シ (deci)	d	10^{1}	デ　カ (deca)	da
10^{-2}	センチ (centi)	c	10^{2}	ヘクト (hecto)	h
10^{-3}	ミ　リ (milli)	m	10^{3}	キ　ロ (kilo)	k
10^{-6}	マイクロ (micro)	μ	10^{6}	メ　ガ (mega)	M
10^{-9}	ナ　ノ (nano)	n	10^{9}	ギ　ガ (giga)	G
10^{-12}	ピ　コ (pico)	p	10^{12}	テ　ラ (tera)	T
10^{-15}	フェムト (femto)	f	10^{15}	ペ　タ (peta)	P
10^{-18}	ア　ト (atto)	a	10^{18}	エクサ (exa)	E

固有の名称をもつ**SI 誘導単位**

量	名　称	記号	SI 単位の定義
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m\,kg\,s^{-2}$
圧力	パスカル	Pa	$N\,m^{-2}$
エネルギー	ジュール	J	N m
仕事率	ワット	W	$J\,s^{-1}$
電気量	クーロン	C	A s
電位差	ボルト	V	$J\,C^{-1}$
電気抵抗	オーム	Ω	$V\,A^{-1}$
コンダクタンス	ジーメンス	S	Ω^{-1}
電気容量	ファラッド	F	$C\,V^{-1}$
磁束密度	テスラ	T	$V\,s\,m^{-2}$
磁束	ウェーバ	Wb	V s
インダクタンス	ヘンリー	H	$V\,A^{-1}s$
光束	ルーメン	lm	cd sr

SI と併用される単位

量	名　　称	記号	SI 単位による値
長さ	オングストローム	Å	10^{-10} m
時間	分	min	60 s
	時間	h	3600 s
平面角	度	°	$(\pi/180)$ rad
エネルギー	電子ボルト	eV	1.602177×10^{-19} J
質量	原子質量単位	u	1.66054×10^{-27} kg

解答・解説

1章　量子論　解答・解説

［☆］

1. ①, **2.** ②, **3.** ④, **4.** ②, **5.** ⑤, **6.** ④, **7.** ①, **8.** ②, **9.** ④, **10.** ②③, **11.** ②, **12.** ③, **13.** ①②③, **14.** ④［コメント：$1.602\times10^{-19}\times10^{12}\times0.2$, $1\,\text{mA}=10^{-3}\text{A}$, $1\,\mu\text{A}=10^{-6}\text{A}$, $1\,\text{pA}=10^{-12}\text{A}$］, **15.** ③, **16.** ④［コメント：E_n から E_m への遷移による発光ならば③］, **17.** ①⑤⑧, **18.** ①⑤［コメント：$1\,\text{Å}=10^{-10}\,\text{m}$, $1\,\text{pm}=10^{-12}\,\text{m}$］, **19.** ③, **20.** ①, **21.** ③, **22.** ②, **23.** ③, **24.** ③④, **25.** ②, **26.** ③, **27.** ②, **28.** ①, **29.** ④, **30.** ①, **31.** ④, **32.** ②, **33.** ③, **34.** ③

［☆☆］

35.　$T=(211+273)\times6.0\div4.0=726\,\text{K}\,(453\,\text{C}°)$

36.　x が小さいとき，$e^x=1+x+x^2/2!+\cdots$ となることを用いると，ν の小さいところでは，$(e^x-1)^{-1}\fallingdotseq(x+x^2/2!)^{-1}\fallingdotseq x^{-1}$ となり，次のように Rayleigh-Jeans の公式と一致する．

$$\rho(\nu)\fallingdotseq\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^{-1}\fallingdotseq\frac{8\pi\nu^2kT}{c^3}$$

ν が大きくなると，Planck の式の $\exp(h\nu/kT)$ と比べて -1 は省略できるから，

$$\rho(\nu)\fallingdotseq\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

これは Wien の公式（1.7）において，$\beta=h/k$ と置いた式と一致する．

37.　式（1.3）において，$\varepsilon_n=nh\nu$, $\varepsilon_m=mh\nu$,（n, m は $0, 1, 2, \cdots$）とすると，

$$\bar{\varepsilon}=\sum_{n=0}^{\infty}nh\nu\exp(-nh\nu/kT)\Big/\sum_{m=0}^{\infty}\exp(-mh\nu/kT)$$

$r=\exp(-h\nu/kT)$ とおいて等比級数の公式を用いる．

$$\sum_{n=0}^{\infty}r^n=1/(1-r),\quad\sum_{n=0}^{\infty}nr^n=r\frac{\partial}{\partial r}\left(\sum_{n=0}^{\infty}r^n\right)=r/(1-r)^2$$

$\bar{\varepsilon}=h\nu r/(1-r)=h\nu(\exp(h\nu/kT)-1)^{-1}$　これを式（1.2）に代入すると Planck の公式（1.8）が導かれる．［コメント：Wien の式（1.7）の指数因子 $\exp(-\beta\nu/T)$ が式（1.3）の一般公式の指数 $\exp(-\varepsilon_n/kT)$ に対応することに気がつけば，ε_n として許される値が ν に比例することが自然に示唆される．］

38. $\lambda=584.3$ Å より $h\nu=hc/\lambda=3.3997\times10^{-18}$J, 1 eV$=1.60218\times10^{-19}$ J であるから $h\nu=21.22$ eV, $h\nu-W=\frac{1}{2}mv^2$ より，$W=h\nu-\frac{1}{2}mv^2=21.22-16.3=4.9_2$ eV. 答えは③金.［コメント：光子の波長 λ とエネルギー E の間の関係式として，次の近似公式を覚えておくと役に立つ. $\lambda E=1.240(\mu\text{m}\cdot\text{eV})=1240(\text{nm}\cdot\text{eV})$］

39. $W=1240/300-\frac{1}{2}\times(9.1094\times10^{-31})\times(8.74\times10^5)^2/(1.602\times10^{-19})=1.96$ eV

$$\frac{1}{2}mv^2=1240/100-1.96=10.44 \text{ eV}$$

［コメント：1 eV の電子の速度は 593.1 km s^{-1} であり，障害物がなければ東京・大阪間を 1 秒足らずで飛行する.］

40. (i)　$(2.0)^{20}\fallingdotseq1.0\times10^6$　約百万倍.（ii）　$v=\sqrt{100}\times593.1(\text{km s}^{-1})\fallingdotseq6\times10^6\text{m s}^{-1}$，$t=0.1/(6\times10^6)\fallingdotseq1.7\times10^{-8}$s　約 17 ns.（iii）　最初の電極の表面を，光電効果を起こしやすい材質にすると良い. 実際，**光電子増倍管**はこのようにして作られる.

41. $1/\lambda_\infty=R/2^2$, $R=4/(364.7\times10^{-9})=1.097\times10^7\text{ m}^{-1}$

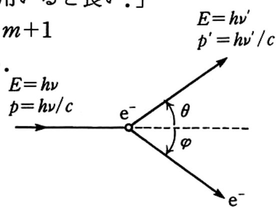
42. ②　［コメント：Rydberg の公式はスペクトル線に一対の整数を割当てて解析するのに都合のよい形をしているが，逆に整数値の組からスペクトル線の波長を求めるには不便な式である. この目的には次式を用いると良い.］

$$\lambda_n=R^{-1}n^2m^2/(n^2-m^2),\quad n\geqq m+1$$

水素原子の場合，$R^{-1}=91.176$ nm$=911.76$ Å である.

43. (i)　⑤,（ii）　②,（iii）　⑧

44. ③④（①～③のうち③が長さの次元をもつ. $\varDelta\lambda=h/mc=2.4263\times10^{-12}$ m）



［コメント：図のように静止している電子が運動量 p をもって φ 方向に散乱されるとしてエネルギーと運動量の保存の式を立てる. 相対論の効果を考慮して，速度 v で運動している電子の質量 m_v は，$m_v=m/\sqrt{1-v^2/c^2}$ を用い，エネルギーは m_vc^2，運動量は m_vv であるとする. $c=\nu\lambda$ の関係及び三角関数の関係式を用いると，$\varDelta\lambda=\lambda'-\lambda=(h/mc)(1-\cos\theta)$ となる.］

45. ②（電子の速度 v は光速度 c よりも十分に小さいとして相対論の効果を無視する. $\lambda=h/p=h/mv=h/\sqrt{2m\cdot\frac{1}{2}mv^2}=h/\sqrt{2m\cdot Ze}=\sqrt{h^2/(2meZ)}$

［コメント：150 eV の電子の de Broglie 波長は1 Å.］

46. ③　　**47.** $\nabla^2r=2/r$　　**48.** $A=(2a/\pi)^{1/4}$

49. (i)　節では $\Psi_n(x)=0$ だから，$\sin\frac{n\pi x}{a}=0$ より $\frac{n\pi x}{a}=l\pi$，$0<x<a$ の範囲には，$l=1,2,\cdots,n-1$ の $n-1$ とおりの節がある. 腹では $d\Psi_n/dx=0$ だから，$\cos\frac{n\pi x}{a}=0$ より $\frac{n\pi x}{a}=\frac{\pi}{2}+k\pi$, $0<x<a$ の範囲には $k=0,1,\cdots,n-1$ の n とおりの腹がある.

（ii）コメント：規格直交条件式（1.98）の確認．

50. ヒント：$\hat{H}\Psi=E\Psi$ の両辺に左から Ψ^* をかけて積分し，E について解く．

51. 前問の結果および $\hat{H}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}+U$ を用い，部分積分の公式を使うと，

$$E \geqq \int \frac{\hbar^2}{2m}\left|\frac{d}{dx}\Psi\right|^2 dx \Big/ \int |\Psi|^2 dx + U_0$$

右辺第1項は負にならないから，E は U_0 より小さくならない．［コメント：この定理は一般の系についても成り立つ．これを知っていると，波動方程式を解く際に，$E<U_0$ となるような解は最初から探さなくてすむ．］

52. ヒント：式（1.54）の換算質量 μ を計算し，式（1.46）と同じ形の調和振動子の公式，$\nu=\dfrac{1}{2\pi}\sqrt{k/\mu}$ を用いて振動数 ν を求め，cm^{-1} 単位の波数 σ を次式によって求める．$\sigma=10^{-2}\times\nu/c$　$\sigma=2170.2\ cm^{-1}$

53. ヒント：調和振動子を仮定し，振動数および波数は質量の平方根に反比例することを用いる．$\sigma=4400\times(1.0078/2.0141)^{\frac{1}{2}}=3112\ cm^{-1}$　［コメント：重水素 ^2H を D で表わし，$^2H_2$ を D_2，$^1H^2H$ を HD と表わすこともある．］

54. $-i\hbar\partial\Psi/\partial x=-\dfrac{h}{\lambda}\Psi$．本問の $\Psi(x)$ は負の固有値 $-h/\lambda$ に対応し，x の負の向きに進行する波を表わしている．

55. ヒント：$\theta=0\sim\pi$，$\varphi=0\sim2\pi$ の範囲で積分すればよい．

［☆☆☆］

56. $\lambda_\infty/(\lambda_n-\lambda_\infty)=an^2+bn+c$ に $n=1\sim4$ を代入して得られる4本の式から a, b, c を消去すると次式が得られる．

$$\lambda_\infty/(\lambda_4-\lambda_\infty)-\lambda_\infty/(\lambda_1-\lambda_\infty)=3\{\lambda_\infty/(\lambda_3-\lambda_\infty)-\lambda_\infty/(\lambda_2-\lambda_\infty)\}$$

これより λ_∞ についての2次方程式を得る．

$$A\lambda_\infty{}^2+2B\lambda_\infty+C=0$$
$$A=\lambda_1-3\lambda_2+3\lambda_3-\lambda_4$$
$$B=\lambda_1\lambda_2-\lambda_3\lambda_4-2\lambda_1\lambda_3+2\lambda_2\lambda_4$$
$$C=\lambda_1\lambda_2\lambda_3-\lambda_2\lambda_3\lambda_4+3\lambda_3\lambda_4\lambda_1-3\lambda_4\lambda_1\lambda_2$$

$\lambda_1\sim\lambda_4$ の値を用いて A, B, C を定め，根の公式を用いると次の2根が得られる．

$$\lambda_\infty=333.00\pm31.70\ nm$$

小さい方の根は λ_n が単調に変化しないため不適．よって，$\lambda_\infty=364.70$ nm．これより，$a=0.250$, $b=1.000$, $c=0.000$ が得られ，次の公式を得る．$\lambda_n=364.70\times(n+2)^2/((n+2)^2-2^2)$ (nm)

［コメント：この結果は1885年，スイスの中学校で数学の教師をしていた Balmer が見出した式と一致する．］

57. ヒント：水素原子と異なって核の電荷が Z 倍になり，e^2 の代りに Ze^2 にな

る．

$$E_n = -m(Ze^2)^2/(8\epsilon_0{}^2h^2n^2) = -Z^2W_{\mathrm{H}}/n^2$$
$$r_n = n^2\epsilon_0h^2/(\pi mZe^2) = n^2a_{\mathrm{B}}/Z$$

He^+ の最小軌道半径は水素原子のそれの $\dfrac{1}{Z}=\dfrac{1}{2}$ になる．

［コメント：ここでは核の質量は ∞ とする近似を用いた．］

58.　ヒント：Rydberg の公式を形式的に当てはめる．$\lambda_\infty=205.067$ nm，$m=3$ が得られ，$R=4.3888\times10^7\mathrm{m}^{-1}$ となり，$\lambda_i(n,m)$ は次のようになる．$\lambda_1(3,4)$, $\lambda_2(3,5)$, $\lambda_3(3,6)$, $\lambda_4(3,7)$

［コメント：形式的に求められた R の値は，水素原子のそれのちょうど 4 倍になっている．前問の結果を参照すると，$Z^2=4, Z=2$ となるから，この問のイオンは He^+ であることがわかる．］

59.　ヒント：$f(x)+g(y)=0$ であるとき，f は y を含まず，g は x を含まないから，$f(x), g(y)$ ともに定数であることを用いる．本問の場合は，

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mX}\frac{d^2X}{dx^2}+U_x\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2mY}\frac{d^2Y}{dy^2}+U_y\right)=E$$

のようになるので，左辺の最初のカッコ内は定数 E_x に等しいと置ける．すると次のカッコ内は $E-E_x$ に等しい定数となるからこれを E_y と表わす．

（i）　ヒント：$U(x,y)=U_x(x)+U_y(y)$, $0<x<a$ で $U_x=0$，これ以外では $U_x=\infty$, $0<y<b$ で $U_y=0$，これ以外で $U_y=\infty$ と考え，変数分離法を用いる．

$$E = n_x{}^2h^2/(8ma^2)+n_y{}^2h^2/(8mb^2)\quad (n_x=1,2,3,\cdots)\quad (n_y=1,2,3,\cdots)$$

これ以外の E の値に対しては解は存在しない．波動関数は次のようになる．

（箱の外）　$\Psi(x,y)=0$

（箱の中）　$\Psi(x,y)=\sqrt{\dfrac{4}{ab}}\sin\dfrac{n_x\pi x}{a}\sin\dfrac{n_y\pi y}{b}$

（ii）　ヒント：変数分離法は 3 変数の場合にも拡張される．

$$E = n_x{}^2h^2/(8ma^2)+n_y{}^2h^2/(8mb^2)+n_z{}^2h^2/(8mc^2)\quad (n_x, n_y, n_z \text{ は自然数})$$

（箱の外）　$\Psi(x,y,z)=0$

（箱の中）　$\Psi(x,y,z)=\sqrt{\dfrac{8}{abc}}\sin\dfrac{n_x\pi x}{a}\sin\dfrac{n_y\pi y}{b}\sin\dfrac{n_z\pi z}{c}$

（iii）　ヒント：$E=(n_x{}^2+n_y{}^2+n_z{}^2)h^2/(8ma^2)$ となるから，$n_x{}^2+n_y{}^2+n_z{}^2$ の値を小さいものから順に調べるとよい．

$n_x{}^2+n_y{}^2+n_z{}^2$	3	6	9	11	12
E	$3h^2/(8ma^2)$	$6h^2/(8ma^2)$	$9h^2/(8ma^2)$	$11h^2/(8ma^2)$	$12h^2/(8ma^2)$
(n_x, n_y, n_z)	(1, 1, 1)	(2, 1, 1)	(2, 2, 1)	(3, 1, 1)	(2, 2, 2)
		(1, 2, 1)	(2, 1, 2)	(1, 3, 1)	
		(1, 1, 2)	(1, 2, 2)	(1, 1, 3)	
縮重度	1	3	3	3	1

60.　ヒント：変数分離法を用いる（前問参照）．

$\nu_1 = (2\pi)^{-1}(k_1/m)^{1/2}$, $\nu_2 = (2\pi)^{-1}(k_2/m)^{1/2}$, $E = \left(n_1+\frac{1}{2}\right)h\nu_1+\left(n_2+\frac{1}{2}\right)h\nu_2$,

$(n_1, n_2 = 0, 1, 2, \cdots)$，基底状態は $n_1 = n_2 = 0$，$E = \frac{1}{2}h(\nu_1+\nu_2)$,

$\Psi = (\alpha_1\alpha_2/\pi)^{1/2}\exp(-\alpha_1{}^2x^2/2)\exp(-\alpha_2{}^2y^2/2)$,

$\alpha_1{}^2 = 4\pi^2m\nu_1/h$, $\alpha_2{}^2 = 4\pi^2m\nu_2/h$.

61. ヒント：座標変換によって位置エネルギーを $U(X, Y)=\frac{1}{2}K_1X^2+\frac{1}{2}K_2Y^2$ の形にして変数分離法を用いる．$\nu_1=\frac{1}{2\pi}$, $\nu_2=\frac{\sqrt{3}}{2\pi}$ が得られる．相互作用がないときは，$\nu_1=\nu_2=\frac{\sqrt{2}}{2\pi}$ になる．［コメント：$\nu_1{}^2+\nu_2{}^2$ は一定.］

62. （i）
$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_1\hat{F}\phi_2dx = \int_{-\infty}^{\infty}\phi_1\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi_2dx = \left[\phi_1\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial\phi_1}{\partial x}\frac{\partial\phi_2}{\partial x}dx$$
$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_2\hat{F}^*\phi_1dx = \int_{-\infty}^{\infty}\phi_2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi_1dx = \left[\phi_2\frac{\partial\phi_1}{\partial x}\right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\frac{\partial\phi_1}{\partial x}dx$$

$\hat{F}^*=\hat{F}(i\to -i)=\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ を用いた．ϕ_1, ϕ_2 は規格化可能な関数であるから積分区間の両端において，$\phi_1=0$, $\phi_2=0$．よって，右辺第1項はそれぞれ消え，第2項は互いに等しいから，$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_1\hat{F}\phi_2dx=\int_{-\infty}^{\infty}\phi_2\hat{F}^*\phi_1dx$.

（ii）ϕ, ϕ_a, ϕ_b を任意の関数とする．
$$\hat{F}(c\phi) = \frac{\partial^2}{\partial x^2}(c\phi) = c\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = c\hat{F}\phi$$
$$\hat{F}(\phi_a+\phi_b) = \frac{\partial^2}{\partial x^2}(\phi_a+\phi_b) = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi_a+\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi_b = \hat{F}\phi_a+\hat{F}\phi_b$$

（iii）$\hat{f}=-(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2$ とすると，$\hat{f}$ は（i）（ii）より Hermite 演算子でかつ線型演算子であり，$\hat{f}=\hat{f}^*$.
$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_1\hat{H}\phi_2dx = \int_{-\infty}^{\infty}\phi_1\hat{f}\phi_2dx+\int_{-\infty}^{\infty}\phi_1U\phi_2dx$$
$$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_2\hat{H}^*\phi_1dx = \int_{-\infty}^{\infty}\phi_2\hat{f}\phi_1dx+\int_{-\infty}^{\infty}\phi_2U^*\phi_1dx$$

（i）より第1項は相等しい．第2項も，$U=U^*$ であり，ϕ_1 と ϕ_2 の順序は変えられるから互いに等しい．よって，$\hat{H}$ は Hermite 演算子である．
$$\hat{H}(c\phi) = \left(\hat{f}+U\right)(c\phi) = \hat{f}(c\phi)+Uc\phi = c\hat{f}\phi+cU\phi = c\hat{H}\phi$$
$$\hat{H}(\phi_a+\phi_b) = \left(\hat{f}+U\right)(\phi_a+\phi_b) = \hat{f}\phi_a+U\phi_a+\hat{f}\phi_b+U\phi_b = \hat{H}\phi_a+\hat{H}\phi_b$$

よって $\hat{H}$ は線型演算子である．

63. $\hat{F}\phi=f\phi\cdots$①を満たす固有関数を $\phi_i(i=1, 2, \cdots, n)$ とする．$\{\phi_i\}$ の任意の線型結合を $\phi_a=\sum_{i=1}^{n}c_i\phi_i$ とし，$\hat{F}$ が線型演算子であることを使うと，

$$\hat{F}\phi_a=\hat{F}\left(\sum_{i=1}^{n}c_i\phi_i\right)=\sum_{i=1}^{n}\hat{F}(c_i\phi_i)=\sum_{i=1}^{n}c_i\hat{F}\phi_i.$$

ここで，$\hat{F}\phi_i=f\phi_i$ を用いると，$\hat{F}\phi_a=\sum_{i=1}^{n}c_if\phi_i=f\sum_{i=1}^{n}c_i\phi_i=f\phi_a$.

よって ϕ_a も①を満たし，固有値 f に属す固有関数であることが示された．

64.　$\hat{F}\phi=f\phi$…①につき，$\hat{F}$ の Hermite 性を用い，$f=f^*$ を示せばよい．①が成り立てば，i をすべて $-i$ として得られる次式も成り立つ．　$\hat{F}^*\phi^*=f^*\phi^*$…② $\hat{F}$ の Hermite 性より，$\int\phi^*\hat{F}\phi dq=\int\phi\hat{F}^*\phi^*dq$　左辺に①，右辺に②を用い，積分の外に定数 f および f^* を出すと，$f\int|\phi|^2dq=f^*\int|\phi|^2dq$．ここで ϕ は規格化条件を満たし得るものでなければならないから積分は 0 にならない．よって，$f=f^*$ が示された．

65.　$(f_A-f_B)\int\phi_A{}^*\phi_Bdq=0$ を示せばよい．$\hat{F}\phi_A=f_A\phi_A$, $\hat{F}\phi_B=f_B\phi_B$ を用い，$\hat{F}$ の Hermite 性と固有値が実数であること（前問参照）に注意すると，$f_B\int\phi_A{}^*\phi_Bdq=\int\phi_A{}^*f_B\phi_Bdq=\int\phi_A{}^*\hat{F}\phi_Bdq=\int\phi_B\hat{F}^*\phi_A{}^*dq=\int\phi_Bf_A{}^*\phi_A{}^*dq=f_A{}^*\int\phi_B\phi_A{}^*dq=f_A\int\phi_B\phi_A{}^*dq=f_A\int\phi_A{}^*\phi_Bdq$. $f_A\neq f_B$ だから，$\int\phi_A{}^*\phi_Bdq=0$.

［コメント：同じ固有値に属する固有関数が複数あるとき，それらが互いに直交するとは限らない．そのような場合にも，問 **63.** の性質を利用して，互いに直交する関数の組を適当に選ぶことができる.］

66.　$\hat{F}_A\phi_A=f_A\phi_A$…①とする．$\hat{F}_A\hat{F}_B=\hat{F}_B\hat{F}_A$ と線型性より，$\hat{F}_A\hat{F}_B\phi_A=\hat{F}_B\hat{F}_A\phi_A=\hat{F}_Bf_A\phi_A=f_A\hat{F}_B\phi_A$．よって $\hat{F}_B\phi_A$ はそれ自身が f_A に属す $\hat{F}_A$ の固有関数である．f_A に縮重がなければ，これは ϕ_A の定数倍に等しいから，$\hat{F}_B\phi_A=g_B\phi_A$ と書け，ϕ_A は $\hat{F}_A$ の固有関数であると同時に $\hat{F}_B$ の固有関数でもあることがわかる．したがって，系の波動関数 Ψ が，$\Psi=\phi_A$ となるならば，$\hat{F}_A$ の測定値は常に f_A に，$\hat{F}_B$ の測定値は常に g_B に等しくなり（式 (1.100)(1.101) 参照）これらの物理量は同時に確定する．

$\hat{F}_A$ の固有値 f_A に縮重があるときは，f_A に属す固有関数 $\{\phi_{Ai}\}$ の各々に対し，$\hat{F}_B\phi_{Ai}$ も $\hat{F}_A$ の固有関数になる．よってこの場合には（問 **63.** の結果より）$\hat{F}_B\phi_{Ai}=\sum_{k=1}^{n}a_{ik}\phi_{Ak}$…②の形に表わされる．$\{\phi_{Ai}\}$ は互いに直交するように選べる（前問のコメント参照）から，②の両辺に左から $\phi_{Aj}{}^*$ をかけて全空間で積分し，直交性を用いると，$a_{ij}=\int\phi_{Aj}{}^*\hat{F}_B\phi_{Ai}dq$ となる．ここで $\hat{F}_B$ の Hermite 性より，$a_{ij}=a_{ji}{}^*$ であることがわかるから，a_{ij} は **Hermite 行列**の要素である[20]．Hermite 行列はユニタリ変換を用いて対角化できるから，ユニタリ行列 $\{u_{ji}\}$ を適当に選び，$\phi_{Ai}{}'=\sum_{j=1}^{n}u_{ji}\phi_{Aj}$ とすると，$\hat{F}_B\phi_{Ai}{}'=g_{Bi}\phi_{Ai}{}'$ の形になる．よって $\phi_{Ai}{}'$ は $\hat{F}_A$ と $\hat{F}_B$ に共通な固有関数であることがわかるから，縮重のない場合と同様に，$\hat{F}_A$ と $\hat{F}_B$ は同時に確定値をとり得ることが結論される．

［コメント：本問の逆の命題も成り立つ．したがって逆の対偶より，$\hat{F}_A$ と $\hat{F}_B$ が可換でないならば，これらの物理量は同時に確定値をとり得ないことがわかる.］

67. 式 (1.103) に式 (1.100) を代入し，$\hat{F}\phi_i=f_i\phi_i$ を用い，$\{\phi_i\}$ の直交性を使うと容易に導かれる．

68. 簡単化のために規格化された波動関数 Ψ を用いる．

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt}=\frac{d}{dt}\int\Psi^*\hat{F}\Psi dq=\int\left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*\right)\hat{F}\Psi dq+\int\Psi^*\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}\right)\Psi dq$$
$$+\int\Psi^*\hat{F}\left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi\right)dq$$

一般の波動方程式 (1.86) とその複素共役より，

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi,\quad -i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}=\hat{H}^*\Psi^*$$

これらを用い，$\hat{H}$ の Hermite 性に注意すると，

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt}=\frac{i}{\hbar}\left[\int\hat{H}^*\Psi^*\hat{F}\Psi dq-\int\Psi^*\hat{F}\hat{H}\Psi dq\right]+\int\Psi^*\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\Psi dq$$

ここで，最初の積分において，$\hat{H}^*\Psi^*$ と $\hat{F}\Psi$ はそれぞれ何らかの関数になるので両者の積の順序を交換し，$\hat{H}$ の Hermite 性を使うと，

$$\int\hat{H}^*\Psi^*\hat{F}\Psi dq=\int\hat{F}\Psi\hat{H}^*\Psi^*dq=\int\Psi^*\hat{H}\hat{F}\Psi dq$$

よって，

$$\frac{d\langle F\rangle}{dt}=\frac{i}{\hbar}\int\Psi^*(\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H})\Psi dq+\int\Psi^*\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\Psi dq$$
$$=\frac{i}{\hbar}\langle\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H}\rangle+\langle\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\rangle$$

[コメント：本問の定理により，$\hat{H}$ と可換な物理量 $\hat{F}$ が時間をあらわに含まないならば，$\hat{F}$ の期待値は時間によらず一定であることがわかる．定常状態でない場合には，個々の測定で得られるエネルギーの値は確定しないが，この定理の特別な例として $\hat{F}=\hat{H}$ とすると，$d\langle\hat{H}\rangle/dt=\langle\partial\hat{H}/\partial t\rangle$ となるから，定常状態でなくても $\hat{H}$ が時間 t をあらわに含まないときには，エネルギー期待値 $\langle\hat{H}\rangle$ は時間によらず，一定になる.]

69. (i) まず $P_l(x)$ の公式より，$P_0(x)=1, P_1(x)=x, P_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1), P_3(x)=\frac{1}{2}(5x^3-3x)$ が得られる．次に，$P_l^{|m|}$ の公式より，$P_0^0=1, P_1^0=\cos\theta, P_1^1=\sin\theta, P_2^0=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1), P_2^1=3\sin\theta\cos\theta, P_2^2=3\sin^2\theta, P_3^0=\frac{1}{2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta), P_3^1=\frac{3}{2}\sin\theta(5\cos^2\theta-1), P_3^2=15\sin^2\theta\cos\theta, P_3^3=15\sin^3\theta$ となる．これらを用いて，Legendre 関数 $\Theta_{l,m}$ が求められる．$\Theta_{0,0}=\sqrt{\frac{1}{2}}, \Theta_{1,0}=\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta, \Theta_{1,\pm1}=\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta, \Theta_{2,0}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}(3\cos^2\theta-1), \Theta_{2,\pm1}=3\sqrt{\frac{5}{6}}\sin\theta\cos\theta, \Theta_{2,\pm2}=3\sqrt{\frac{5}{48}}\sin^2\theta$　さらに $e^{\pm i|m|\varphi}$ と組み合せることにより，$Y_{l,m}(\theta, m)$ が求め

られる.

（ii） 上の $P_l^{|m|}$ を求めるところから明らかなように，$P_l(x)$ は x の l 次多項式であり，$P_l^{|m|}$ は $|m|$ 階の微分を含むため，$|m| \geqq l+1$ については $P_l^{|m|}$ はすべて 0 になる．したがって，$|m| \leqq l$ でなければならない（式（1.66）参照）.

［コメント：球面調和関数として次の $Y'_{l,m}(\theta, \varphi)$ が用いられることもあるが，全体の符号が変化するだけであるため，波動関数として用いたときの物理的意味には差が生じない．$Y'_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$］

70. ヒント：$\hat{l}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar y\dfrac{\partial}{\partial z} + i\hbar z\dfrac{\partial}{\partial y}$, $\hat{l}_y = -i\hbar z\dfrac{\partial}{\partial x} + i\hbar x\dfrac{\partial}{\partial z}$, $\hat{l}_z = -i\hbar x\dfrac{\partial}{\partial y} + i\hbar y\dfrac{\partial}{\partial x}$. $\partial/\partial x$ 等の極座標表示を求めるには，$\psi(r, \theta, \varphi)$ についての次の関係式

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x}$$

および，以下の式を用いるとよい.

$\partial r/\partial x = \sin\theta\cos\varphi$, $\partial\theta/\partial x = \cos\theta\cos\varphi/r$, $\partial\varphi/\partial x = -\sin\varphi/(r\sin\theta)$

これらの 3 式は，極座標の定義および，$r^2 = x^2+y^2+z^2$, $\tan^2\theta = (x^2+y^2)/z^2$, $\tan\varphi = y/x$ などの関係式から容易に導かれる．$\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ 等についても同様の方針で極座標表示が求められる．最終的な結果は式（1.109）になる.

71. $\hat{l}_x\hat{l}_y = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)$, $\hat{l}_y\hat{l}_x = (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)$

それぞれ展開し，z と $\hat{p}_z$ 以外は順序が変えられることに注意して，できる限り $z\hat{p}_z y\hat{p}_y x\hat{p}_x$ の順に並べ変える.

$$\hat{l}_x\hat{l}_y = -z^2\hat{p}_y\hat{p}_x + z\hat{p}_z\hat{p}_y x + \hat{p}_z zy\hat{p}_x - \hat{p}_z\hat{p}_z yx$$
$$\hat{l}_y\hat{l}_x = -z^2\hat{p}_y\hat{p}_x + z\hat{p}_z y\hat{p}_x + \hat{p}_z z\hat{p}_y x - \hat{p}_z\hat{p}_z yx$$

第 1，第 4 項は互いに等しいから,

$$\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x = z\hat{p}_z(\hat{p}_y x - y\hat{p}_x) + \hat{p}_z z(y\hat{p}_x - \hat{p}_y x) = (z\hat{p}_z - \hat{p}_z z)(\hat{p}_y x - y\hat{p}_x)$$

ここで，$z\hat{p}_z - \hat{p}_z z = i\hbar$, $\hat{p}_y x - y\hat{p}_x = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \hat{l}_z$ であることを用いると，$\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x = i\hbar\hat{l}_z$ であることが示される．x, y, z を循環させると，$\hat{l}_y\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{l}_y = i\hbar\hat{l}_x$, $\hat{l}_z\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{l}_z = i\hbar\hat{l}_y$ であることも導かれる.

［ヒント：$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ と各成分の交換関係については，まず次式を示す.

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{\boldsymbol{l}}^2 = (\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2)\hat{l}_x - \hat{l}_x(\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2)$$
$$= \hat{l}_y^2\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2\hat{l}_x - \hat{l}_x\hat{l}_z^2$$

一般に，$\hat{A}^2\hat{B} - \hat{B}\hat{A}^2 = \hat{A}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) + (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\hat{A}$，となることを用い，また，上で示した成分間の交換関係を利用すると，右辺が 0 になることが示される.］

72. （i） ヒント：前問の結果を用い，$\hat{H}\hat{\boldsymbol{l}}^2 - \hat{\boldsymbol{l}}^2\hat{H} = 0$ および $\hat{H}\hat{l}_z - \hat{l}_z\hat{H} = 0$ を示す.

（ii） ヒント：（i）の結果と，問 **68.** の結果を用いればよい.

73. ヒント：まず，$\hat{l}_z\hat{l}_\pm - \hat{l}_\pm\hat{l}_z = \pm\hbar\hat{l}_\pm$, $\hat{l}_\pm\hat{l}_\pm = \hat{\boldsymbol{l}}^2 - \hat{l}_z^2 \mp \hbar\hat{l}_z$ を示し，これより,

$\hat{\boldsymbol{l}}^2=\dfrac{1}{2}(\hat{l}_+\hat{l}_-+\hat{l}_-\hat{l}_+)+\hat{l}_z{}^2$ を得る．これらを用いると，

$$\hat{l}_z(\hat{l}_\pm Y_{l,m})=(m\pm1)\hbar(\hat{l}_\pm Y_{l,m})$$
$$\hat{\boldsymbol{l}}^2(\hat{l}_\pm Y_{l,m})=l(l+1)\hbar^2(\hat{l}_\pm Y_{l,m})$$

これは，$\hat{l}_\pm Y_{l,m}$ が $\hat{l}_z$ と $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の両者に共通の固有関数で，固有値はそれぞれ $(m\pm1)\hbar$ と $l(l+1)\hbar^2$ であることを示している．これは，$Y_{l,m\pm1}$ の定数倍でなければならない．$\hat{l}_\pm Y_{l,m}$ が規格化されるように定数を定めると，

$$\hat{l}_\pm Y_{l,m}=\hbar[l(l+1)-m(m\pm1)]^{1/2}Y_{l,m\pm1}$$

この式は次のようにも書かれる．

$$\hat{l}_\pm Y_{l,m}=\hbar[(l\mp m)(l\pm m+1)]^{1/2}Y_{l,m\pm1}$$

［コメント：$\hat{l}_\pm$ は，$\hat{l}_z$ の固有値が ±1 だけ変化するので**昇降演算子**とよばれる．］

74.　ヒント：$\hat{\boldsymbol{J}}_1{}^2, \hat{\boldsymbol{J}}_2{}^2$ の量子数が J_1, J_2 であるような状態について，$\hat{\boldsymbol{J}}^2=(\hat{\boldsymbol{J}}_1+\hat{\boldsymbol{J}}_2)^2$ の量子数 J がとり得る値を調べる．$\hat{\boldsymbol{J}}_1$ について量子数が J_1, M_1 の状態を $\phi_{J_1M_1}$ とし，$\hat{\boldsymbol{J}}_2$ について量子数が J_2, M_2 の状態を $\varphi_{J_2M_2}$ とする．$\Psi=\phi_{J_1M_1}\varphi_{J_2M_2}$ に $\hat{\boldsymbol{J}}$ の成分 $\hat{J}_z=\hat{J}_{1z}+\hat{J}_{2z}$ を左から作用させてみると，次式が得られる．

$$\hat{J}_z\Psi=(M_1+M_2)\hbar\Psi$$

すなわち，$\Psi=\phi_{J_1M_1}\varphi_{J_2M_2}$ が $\hat{J}_z$ の固有関数で，その量子数は，$M=M_1+M_2$ であることがわかる．$M_1=-J_1\cdots J_1$, $M_2=-J_2\cdots J_2$ であるから，$\hat{J}_z$ の固有関数の総数は $(2J_1+1)(2J_2+1)$ 個あり，M は，$J_1+J_2, J_1+J_2-1, \cdots, -J_1-J_2$ などの値をとる．したがって，J の最大値は J_1+J_2 であり，以下，$J_1+J_2-1, J_1+J_2-2, \cdots$ 等の種々の値が可能である．ただし，各 J の値に対し，M の値の異なる $\hat{J}_z$ の固有関数がそれぞれ $2J+1$ 個存在するので，J の最小値を X とすると，$\hat{J}_z$ の固有関数の総数について次式が導かれる．

$$\sum_{J=X}^{J_1+J_2}(2J+1)=(2J_1+1)(2J_2+1)$$

これにより，$X^2=(J_1-J_2)^2$ が得られ，$X=|J_1-J_2|$ となる．よって，J のとり得る値は，$J_1+J_2, J_1+J_2-1, \cdots, |J_1-J_2|$ である．

2章　原子　解答・解説

［☆］

1. ③，**2.** ②⑤⑦，**3.** ②，**4.** ④，**5.** ⑦，**6.** ③⑥⑦，**7.** ④，**8.** ①②，**9.** ①④⑨，**10.** ①，**11.** ⑧，**12.** ①，**13.** ⑧，**14.** ③，**15.** (i) ② (ii) ③ (iii) ④ (iv) ②③，**16.** (i) ② (ii) ①，**17.** ①④，**18.** ③，**19.** ②，**20.** ③，**21.** ①，**22.** ④，**23.** ④，**24.** ⑧，**25.** (i) ② (ii) ⑧ (iii) ⑥，**26.** ⑤，**27.** ③，**28.** ①④⑥，**29.** ②，**30.** ②（Hund の規則を知っていれば容易に選び出せる）

［☆☆］

31. $|\mathrm{p}_z|=|Y_{1,0}|=\left|\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta\right|=r$ であるから，$r=a|\cos\theta|$，$a=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}$ とおける．点 P のデカルト座標を (X, Y, Z) とし，極座標 (r, θ, φ) との関係式，$Z=r\cos\theta$，$Y=r\sin\theta\sin\varphi$，$X=r\sin\theta\cos\varphi$ を用いて r, θ, φ を消去すると次式が得られる．

$$X^2+Y^2+\left(Z\pm\frac{a}{2}\right)^2=\left(\frac{a}{2}\right)^2$$

これは $(X, Y, Z)=\left(0, 0, \pm\frac{a}{2}\right)$ を中心とし，半径 $\frac{a}{2}$ の2つの球面を表わす．

［コメント：Z 軸を含む任意の面上での切口は，Z 軸上の対称な位置に中心をもち，原点で接し合う2つの円になる．p_y 軌道，p_x 軌道についても同様の図形が求められ，単に方向が異なるだけである．本問で得られた図形は，どの方向に波動関数の絶対値が大きくなるか，すなわち，波動関数の角度依存性を示すために利用される．この図に基づき，p 軌道を8の字状の図形を用いて定性的に表現することが多い．s 軌道に関する同様の簡略表現としては円が用いられる．］

32. $Rhc=\mu e^4/(8\epsilon_0{}^2h^2)$，$\lambda^{-1}=RZ^2(m^{-2}-n^{-2})$

Balmer α 線の波長 $\lambda_{\mathrm{H}}, \lambda_{\mathrm{D}}, \lambda_{\mathrm{He+}}$ の違いは，RZ^2 の値の違いによる．陽子，中性子，電子の質量をそれぞれ $m_{\mathrm{p}}, m_{\mathrm{n}}, m_{\mathrm{e}}$ とすると，

$\lambda_{\mathrm{D}}/\lambda_{\mathrm{H}}=\mu_{\mathrm{H}}/\mu_{\mathrm{D}}=(m_{\mathrm{p}}{}^{-1}+m_{\mathrm{e}}{}^{-1})^{-1}/\{(m_{\mathrm{p}}+m_{\mathrm{n}})^{-1}+m_{\mathrm{e}}{}^{-1}\}^{-1}=0.9997277$

$\lambda_{\mathrm{D}}=0.9997277\times656.47=656.29\ \mathrm{nm}$

$\lambda_{\mathrm{He+}}/\lambda_{\mathrm{H}}=\mu_{\mathrm{H}}/(4\mu_{\mathrm{He}})=(m_{\mathrm{p}}{}^{-1}+m_{\mathrm{e}}{}^{-1})^{-1}/[4\{(2m_{\mathrm{p}}+2m_{\mathrm{n}})^{-1}+m_{\mathrm{e}}{}^{-1}\}^{-1}]=0.2498979$

$\lambda_{\mathrm{He+}}=164.05\ \mathrm{nm}$

33. ヒント：積分公式 $\int_0^\infty r^n\mathrm{e}^{-ar}dr=n!/a^{n+1}$ を用いる．

34. (i) ヒント：表2.4，表2.1，表2.3を用いる．

$$\Psi_{1\mathrm{s}}=R_{1,0}Y_{0,0}=\pi^{-1/2}a_0{}^{-3/2}\mathrm{e}^{-r/a_0}$$

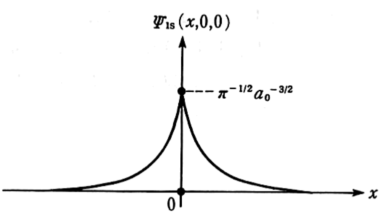
$$\Psi_{2\mathrm{s}}=R_{2,0}Y_{0,0}=2^{-5/2}\pi^{-1/2}a_0{}^{-3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-r/(2a_0)}$$

$$\Psi_{2\mathrm{p}_z}=R_{2,1}Y_{1,0}=2^{-5/2}\pi^{-1/2}a_0{}^{-5/2}r\mathrm{e}^{-r/(2a_0)}\cos\theta$$

(ii) ヒント：$\iiint|\Psi_i(r, \theta, \varphi)|^2r^2\sin\theta drd\theta d\varphi=1$ を示す．

(iii) ヒント：$\iiint\Psi_i{}^*(r, \theta, \varphi)\Psi_j(r, \theta, \varphi)r^2\sin\theta drd\theta d\varphi=0\,(i\neq j)$ を示す．

35. (i) $D(r)=\iint|\Psi_{1\mathrm{s}}|^2r^2\sin\theta d\theta d\varphi=4a_0{}^{-3}r^2\mathrm{e}^{-2r/a_0}$ (ii) $\partial D(r)/\partial r=0$ より，$r=a_0$ (iii) ヒント：前問 (ii) 参照 (iv) コメント：$x=0$ の近傍でとがっていること，すなわち cusp をもつことに注意せよ．

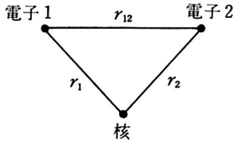


36.　コメント：正負の符号の区別と等高線の間隔の取り方を工夫せよ．

37.　コメント：凹凸をはっきりさせる工夫をせよ．

38.　$\Psi_{2p_x} = R_{2,1} Y_{1,1}{}^{+} = R_{2,1}(Y_{1,1} + Y_{1,-1})/\sqrt{2} = 2^{-5/2}\pi^{-1/2}a_0{}^{-5/2}x\mathrm{e}^{-r/(2a_0)}$

39.　ヒント：式（2.20）または（2.23）参照．



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1{}^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2{}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

40.　$E_n(\mathrm{H}) = -\mu_{\mathrm{H}}e^4/(8\epsilon_0{}^2h^2n^2) = -W_{\mathrm{H}}/n^2$

$E_n(\mathrm{He}^+) = -\mu_{\mathrm{He}^+}2^2e^4/(8\epsilon_0{}^2h^2n^2) = -W_{\mathrm{He}^+}/n^2$

$W_{\mathrm{He}^+} = (4\mu_{\mathrm{He}^+}/\mu_{\mathrm{H}})W_{\mathrm{H}} = 4.00163\times 13.598 = 54.414\ \mathrm{eV}$

41.　定義より $a_{\mathrm{B}}=1$，$e^2/(4\pi\epsilon_0 a_{\mathrm{B}})=1$ だから，$e^2/(4\pi\epsilon_0)=1$……（ i ）
Bohr 半径の公式より，$a_{\mathrm{B}}=\epsilon_0 h^2/(\pi m e^2)=4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2)$ であるから，（ i ）および $m=1$，$a_{\mathrm{B}}=1$ を用いると，$\hbar=1$……（ii）が得られる．［コメント：原子単位系ではさらに，（電荷の単位）＝（電子の電荷 e）とする．原子単位系を用いると，問 39 の $\hat{H}$ は次のように簡単になる．$\hat{H}=-\nabla_1{}^2-\nabla_2{}^2-2/r_1-2/r_2+1/r_{12}$］

42.　ヒント：行列式の 2 行または 2 列がまったく同じであるとき，行列式の値は 0 に等しい．［コメント：電子どうしは接近すると強い斥力を及ぼし合うため，たがいに近づき難いはずである．行列式波動関数では，同種スピンの電子間にこの効果が取り入れられているが，異種スピンの電子間にはこの効果は考慮されない．］

43.　ヒント：±1 となるのは用いた ϕ_i の組合せが同じとき．序列も完全に一致するか，または，偶数回の交換（偶置換）で一致するときは ＋1，奇数回の交換（奇置換）で一致するときは－1 である．ϕ_i の組合せの中に，Ψ_a と Ψ_b とで共通しないものがあるときは 0 になる．$\{\phi_i\}$ の中から任意の二つを選んで，$\Psi_a=|\phi_i\phi_j|$，$\Psi_b=|\phi_k\phi_l|$ とすると，$\int\Psi_a{}^*\Psi_b dq=\delta_{ik}\delta_{jl}-\delta_{il}\delta_{jk}$ となることが示される．

44.　H^- には 2 個の電子があり，1s オービタル ϕ_{1s} に，一方は α スピンを，他方は β スピンを伴って収容される．したがって求める行列式は次のようになる．

$$\Psi(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi_{1s}(x_1, y_1, z_1)\alpha(\sigma_1) & \phi_{1s}(x_1, y_1, z_1)\beta(\sigma_1) \\ \phi_{1s}(x_2, y_2, z_2)\alpha(\sigma_2) & \phi_{1s}(x_2, y_2, z_2)\beta(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

He の場合は，ϕ_{1s} 関数の具体形が異なるが，形式的に上と同様になる．

45.　（ i ）　$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1{}^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2{}^2+U(x_1)+U(x_2)+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|x_1-x_2|}\right]\Psi = E\Psi$

ここで，x_1, x_2 はそれぞれの電子座標であり，$\Psi=\Psi(x_1, x_2)$ である．また $U(x_i)$ は位置エネルギーを表わし，$0<x_i<a$ では $U(x_i)=0$，$x_i\leqq 0$ または $x_i\geqq a$ では $U(x_i)=\infty$ である．

（ii）　ヒント：変数分離の技法を用い，$\Psi=\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)$ とおいて解く．

$E = (n_1{}^2+n_2{}^2)h^2/(8ma^2)$，　$\Psi(x_1, x_2) = (2/a)\sin(n_1\pi x_1/a)\sin(n_2\pi x_2/a)$

n_1, n_2 はともに自然数（1, 2, 3, …）に限定される量子数である．

（iii）　$n_i=1$ のオービタルが最も安定で，Pauli の原理により，このオービタルに一つは α スピンの電子が，もう一つは β スピンの電子が入る．

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_1(q_1) & \psi_2(q_1)\\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2)\end{vmatrix}$$

ここで，$\psi_1(q_i) = (2/a)^{1/2}\sin(\pi x_i/a)\,\alpha(\sigma_i)$

$\psi_2(q_i) = (2/a)^{1/2}\sin(\pi x_i/a)\,\beta(\sigma_i)$

46.　$\lambda = 1.55\times10^{-10}$ m

47.　$s = 7.179$，$K = 1232$，$Z(\mathrm{Hf}) = 72$

48.　ヒント：$R=1.097\times10^{-7}\mathrm{m}^{-1}$ を用い，$m=n-1$，すなわち，隣りの準位間の遷移であると仮定してみるとうまくいく．（i）　$m=1, n=2$，（ii）　$m=2, n=3$

49.　（i）　量子欠損の値を用い，主系列の系列端（$n_2\to\infty$）に対応する極限項（固定項）$R/(n_1-\delta_1)^2$ から計算する．$Rhc=13.60$ eV とすると次のようになる．

$$I(\mathrm{Li}) = 13.60/(2-0.41)^2 = 5.38\ \mathrm{eV}$$
$$I(\mathrm{Na}) = 13.60/(3-1.37)^2 = 5.12\ \mathrm{eV}$$
$$I(\mathrm{K}) = 13.60/(4-2.23)^2 = 4.34\ \mathrm{eV}$$
$$I(\mathrm{Rb}) = 13.60/(5-3.20)^2 = 4.20\ \mathrm{eV}$$

（ii）　系列端波長（極限波長）を λ_∞ とすると，$I=hc/\lambda_\infty$．$I(\mathrm{Li})=5.3912$ eV，$I(\mathrm{Na})=5.1379$ eV，$I(\mathrm{K})=4.3405$ eV，$I(\mathrm{Rb})=4.1769$ eV，$I(\mathrm{Cs})=3.8937$ eV.

［コメント：量子欠損の値は系列全体の近似公式において定められるものであるため，これから求められる I の値には誤差が含まれる．一方，系列端波長から非常に精密なイオン化エネルギーが求められる.］

50.　吸収スペクトルに 2s からの遷移のみがみられるから，2s 軌道に少なくとも 1 個の電子が入っているが，それよりエネルギーの高い 2p, 3d, 4f 軌道などには電子が入っていない．発光スペクトルには nP→1S 遷移が見られないので，1s 軌道はすでに満ちている．$Z=3$ の Li 原子の電子数は 3 であるから，Pauli の原理を用いると，$(1s)^2(2s)^1$ の電子配置が結論される．

51.　l が小さいオービタルの電子ほど，原子核の近くに貫入する確率が高いから，それだけ量子欠損が大きくなり，項の絶対値が大きくなるため，エネルギー値はより小さくなる．

52.　$n+l=1$(1s)，$n+l=2$(2s)，$n+l=3$(2p, 3s)，$n+l=4$(3p, 4s)，$n+l=5$(3d, 4p, 5s)，$n+l=6$(4d, 5p, 6s)，$n+l=7$(4f, 5d, 6p, 7s)

53.　Cu, Ag, Au は $(n\mathrm{d})^{10}(n+1,\mathrm{s})^1$ の電子配置をとり，$n=3, 4, 5$ の順になっているから，その次は $n=6$ になると考えられる．$Z=79(\mathrm{Au})+32=111$, $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(4f)^{14}(5s)^2(5p)^6(5d)^{10}(5f)^{14}(6s)^2(6p)^6(6d)^{10}(7s)^1$

54.　（i）　本文の Hund の規則（1）より，スピン多重度の最も大きい状態が出現

するためには，スピンがそろう方がよい．これが根拠となる．しかし，スピン多重度が最大の状態には，スピンが対をつくった電子配置（図のイ）も寄与するため，スピンがそろった電子配置だけに限定するのは正しくない．これが欠点である．（ii）（ロ）

55. $h\nu = hc/\lambda = 1.2054\times10^{-19}\,\mathrm{J} = 0.752\,\mathrm{eV}$

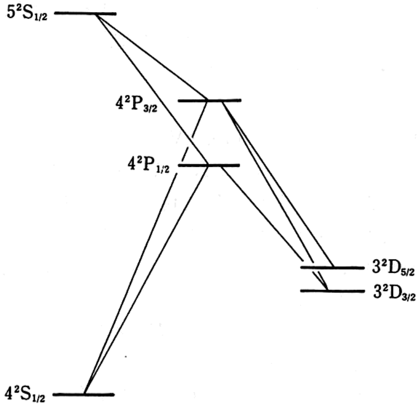
56. 反応に必要なエネルギーは，(1) は $I_X - A_Y$，(2) は $I_Y - A_X$ となるから，その差を Δ とすると，$\Delta = (I_X - A_Y) - (I_Y - A_X) = (I_X + A_X) - (I_Y + A_Y) = 2(\chi_X - \chi_Y)$ となる．ここに，I_X, I_Y はイオン化エネルギー，A_X, A_Y は電子親和力，χ_X, χ_Y は Mulliken の電気陰性度である．したがって，X の方が電気陰性度が大きければ $\Delta > 0$ となり，X が陰イオン X^- となる反応 (2) の方が起こりやすい．

57. （i） $\Delta L = 2$ となる $(n^2S_{1/2} - 3^2D_{3/2})$，$\Delta J = 2$ となる $(n^2P_{1/2} - 3^2D_{5/2})$，および，$L=0$ どうしの $(n^2S_{1/2} - n'^2S_{1/2})$ などの遷移が禁止される．

（ii） $2^2S_{1/2}$ は準安定状態である．この状態から基底状態 $1^2S_{1/2}$ への遷移は，$L=0$ の準位間の $\Delta L = 0$ の遷移であるため禁止される．そのため，$2^2S_{1/2}$ 状態は，自発放射を起こしにくく，準安定状態となる．［コメント：より厳密には $2^2S_{1/2}$ よりも $0.03\,\mathrm{cm}^{-1}$ に相当するエネルギーだけ低いところにある $2^2P_{1/2}$ 状態への遷移も考慮すべきであるが，3章でみるように，自発放射の遷移確率は振動数 ν の3乗に比例するため，このように接近した準位間の遷移確率は無視できるほど小さい．$1^2S_{1/2}$ から $2^2S_{1/2}$ への励起エネルギーは 10.2 eV であり，これよりも大きい運動エネルギーをもつ電子の衝突を受けた水素原子ビーム中には，$2^2S_{1/2}$ 状態の準安定水素原子が作り出される．このビームを検出器の金属板に当てると，$2^2S_{1/2}$ 状態の原子はエネルギーを失い（失活という），$1^2S_{1/2}$ 状態に変る．その際に失われるエネルギー 10.2 eV により，金属板から電子がたたき出されるが，これをもう一つの金属板で受止めて電流として観測することにより，ビーム中の準安定原子の量が測定される．ここで，$0.03\,\mathrm{cm}^{-1}$ の強力なマイクロ波（約1000 MHz）を準安定原子ビームに照射すると，$2^2S_{1/2}$ から $2^2P_{1/2}$ への誘導放射（3章参照）につづいて，$2^2P_{1/2}$ から $1^2S_{1/2}$ への自発放射がすみやかに起こるため，検出される準安定原子の量は急激に少なくなる．この現象を利用し，マイクロ波発振器の周波数を変えながら検出器の電流が最も低下する共鳴周波数を求めることにより，$2^2S_{1/2}$ と $2^2P_{1/2}$ のエネルギー差（**Lamb シフト**）が観測された．なお，$2^2P_{1/2}$ と $2^2P_{3/2}$ の分裂は Dirac の相対論的量子論の予想通りであるが，Lamb シフトは Dirac の公式に反するものとして注目された．］

58. $n=4$，$S=\dfrac{1}{2}$，$L=3$ より，$2S+1=2$，$J=3\pm\dfrac{1}{2}$ だから，$4^2F_{7/2}$ と $4^2F_{5/2}$．

59. ヒント：低い方から順に $3^2S_{1/2}$，$3^2P_{1/2}$，$3^2P_{3/2}$，$4^2S_{1/2}$ となり，さらに，3D 項が 4S，4P の中間にくる．表 2.6，式 (2.54) および Hund の規則を参照せよ．



60.　ヒント：Li の準位図は H 原子の準位図と良く似ている．ただし，nS＜nP となることと，(最小の n)＝2 となることに注意せよ．Li^+ の準位図はそれと電子配置が等しい He 原子の準位図と良く似ている．

61.　ヒント：公式として，$19.82(\mathrm{eV})=I+\dfrac{1}{2}mv^2$ を用いると，9.3 eV のピークより，$I=19.82-9.3=10.5$ eV となる．［コメント：ヘリウムと硫化水素の相対運動エネルギーがイオン化に伴って変化する大きさは，0.1 eV 以下であり，ここでは無視してよい．他のピークから，イオン化エネルギーとして，$I=13.3$ eV，$I=15.4$ eV が求められる．以上 3 種の I の値は，H_2S にこれらと対応する軌道の準位が存在することの証拠を与える．］

［☆☆☆］

62.　(i) Ψ_{1s}, Ψ_{2s} ともに x について偶関数，x は奇関数．よって，m_x の被積分関数は x について奇関数となるので，積分値は 0 となる．m_y, m_z についても同様．
(ii) Ψ_{2p} は$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ のうち少なくとも一つの成分を含んでいる．座標軸のとり方は任意であるから，$2p_z$ 成分が含まれているとしても一般性は失われない．そこで，Ψ_{1s} と Ψ_{2p_z} の間の遷移を考えると，m_z の被積分関数は，z について Ψ_{2p_z} と z は奇関数，Ψ_{1s} は偶関数であるから，全体では偶関数となる．波動関数の位相を $\Psi_{1s}>0$, $z>0$ で $\Psi_{2p_z}>0$ となるように選んでおくと，$\Psi_{1s}{}^*z\Psi_{2p_z}\geqq 0$ となるから，$m_z\neq 0$ ($m_z<0$) となり，この遷移は許容遷移であることがわかる．

63.　(i)　ヒント：α, β が規格直交条件を満たすことを用いる．
(ii) (iii)　ヒント：$\hat{S}=\hat{s}_1+\hat{s}_2$, $\hat{S}_z=(\hat{s}_1)_z+(\hat{s}_2)_z$ とし，s_i が σ_i にのみ作用することと，$i=1, 2$ のそれぞれについて，式 (2.32) (2.33) が成り立つことを用いる．(ii) については，

$$\hat{S}_z\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \quad \hat{S}_z\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = -\hbar\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$$

$$\hat{S}_z\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = 0, \quad \hat{S}_z\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = 0$$

これらより，$\hat{S}_z$ に対する固有値が求められる．

Γ_i	$\hat{S}_z$ に対する固有値	量子数 M_s	$\hat{S}^2$ に対する固有値	量子数 S
Γ_1	0	0	$2\hbar^2$	1
Γ_2	$\hbar$	1	$2\hbar^2$	1
Γ_3	$-\hbar$	-1	$2\hbar^2$	1
Γ_4	0	0	0	0

(iii)については，昇降演算子（1章問73）を用いて計算するとよい．

$$\hat{S}^2 = \left\{\frac{1}{2}(\hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+) + \hat{S}_z{}^2\right\}$$

各成分についても昇降演算子を導入する．$\hat{s}_+(\sigma_i)\alpha_i(\sigma_i)=0$，$\hat{s}_-(\sigma_i)\alpha(\sigma_i)=\hbar\beta(\sigma_i)$，$\hat{s}_+(\sigma_i)\beta(\sigma_i)=\hbar\alpha(\sigma_i)$，$\hat{s}_-(\sigma_i)\beta(\sigma_i)=0$．これらを用いると，

$$\hat{S}_+\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = \hbar\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \quad \hat{S}_-\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = \hbar\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$$

$$\hat{S}_+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \quad \hat{S}_-\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$$

$$\hat{S}_+\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = 0, \quad \hat{S}_-\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}$$

$$\hat{S}_+\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = \hbar\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}, \quad \hat{S}_-\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = 0$$

以上より，

$$\hat{S}^2\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = \hbar^2\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}$$

$$\hat{S}^2\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = \hbar^2\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}$$

これらは，$\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$ あるいは $\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$ が $\hat{S}^2$ の固有関数ではないことを示している．しかし，これを組合せて得られる Γ_1 と Γ_4 については

$$\hat{S}^2\Gamma_1 = 2\hbar^2\Gamma_1 = 1(1+1)\hbar^2\Gamma_1, \quad \hat{S}^2\Gamma_4 = 0 = 0(0+1)\hbar^2\Gamma_4$$

となるから Γ_1 と Γ_4 は $\hat{S}^2$ の固有関数であることがわかる．Γ_2 と Γ_3 については，

$$\hat{S}^2\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) = 2\hbar^2\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \quad \hat{S}^2\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) = 2\hbar^2\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$$

となるので，Γ_2 と Γ_3 は Γ_1 と同じ固有値に属す固有関数であることがわかる．対応する量子数 M_s および S の値は表のようになる．これから，Γ_1～Γ_3 は三重項状態に，Γ_4 は一重項状態に，それぞれ対応することがわかる．

64. (i)　$s=1$ より，放射前に1個あり，放射後は1個ふえるから合せて2個．

(ii)　$s=7.4$ より，放射前に約8個，放射後に約9個（各電子のしゃへい効果は完全でなく，1以下になっていると考えられるから切上げて構わない）．

(iii)　s が $s+1$ 以上にならないことより，(i)(ii)の放射後に，それぞれ，K殻およびL殻が満たされることがわかる．よってK殻の最大電子数は2であると結論される．L殻まで満ちるときには，すでにK殻も満ちているから，L殻の電子収容数は，$9-2=7$ 程度であると推定される．[コメント：しゃへい効果が不完全であることを考慮すると，電子収容数は8以上になる可能性も示唆される．]

(iv)　(iii)で求めた電子収容数の推定値を各殻の軌道数で割って，1軌道当りの

電子数を求めると，K 殻：2/1=2，L 殻：7/4=1.75（切り上げると 2 になる）となる．各軌道に収容される電子数は整数になるはずであるから，各軌道に 2 電子ずつが収容可能であると推定される．［コメント：この結果は Pauli の原理と一致する．］

65. （i） しゃへい定数 s の値を表 (1) に示す．原子番号 Z から s の値を引いた量 $Z-s$（有効核電荷）を，表 (1) のカッコ内に示す．

（ii） 中性原子の最外殻電子に対する $Z-s$ の値は，I 族原子において最小で，族番号とともに増加し，0 族原子において最大になるから，各周期の原子のイオン化エネルギー I の値はこの順に増加する．［コメント：$Z-s$ の値の等しい第 2 周期と第 3 周期の元素について I の値を比べると，第 3 周期の原子の方が小さい．これは，同じ有効核電荷から受ける引力は，遠くに分布する電子 ($n=3$) の方が，近くに分布する電子 ($n=2$) よりも弱い力を受けることから当然である．とくに，H と He の最外殻電子は 1s 電子であるため，核からの距離が近いことが反映されて，第 2 周期の原子よりもかなり大きいイオン化エネルギーを示す．］

表 (1)　中性原子の最外殻電子に対する s と $Z-s$(カッコ内)の値

H							He
0							1/3
(1)							(5/3)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2	7/3	8/3	3	10/3	11/3	4	13/3
(1)	(5/3)	(7/3)	(3)	(11/3)	(13/3)	(5)	(17/3)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
10	31/3	32/3	11	34/3	35/3	12	37/3
(1)	(5/3)	(7/3)	(3)	(11/3)	(13/3)	(5)	(17/3)

表 (2)　一価陰イオンの最外殻電子に対する s と $Z-s$(カッコ内)の値

H							He
1/3							2
(2/3)							(0)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
7/3	8/3	3	10/3	11/3	4	13/3	10
(2/3)	(4/3)	(2)	(8/3)	(10/3)	(4)	(14/3)	(0)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
31/3	32/3	11	34/3	35/3	12	37/3	18
(2/3)	(4/3)	(2)	(8/3)	(10/3)	(4)	(14/3)	(0)

(iii)(iv) 一価陰イオンの最外殻電子に対する s および $Z-s$（カッコ内）の値を表 (2) に示す．この場合も，$Z-s$ の値は同一周期では族番号とともに増加するが，VII B 族のところで最大になり，0 族では $Z-s=0$ となる．そのため，同一周期の原子の電子親和力は VII B 族で最大となる．

（v） (規則 1) しゃへい効果の原因は，電子間の斥力によるから，他の電子からの寄与の和の形で表わされる．(規則 2) オービタルの空間分布を考慮して，このように分類する．(規則 3，5) ヒント：前問参照．(規則 4) 同じ群に属す電子の相対的位置関係は内外ともに 1/2 ずつになると考えられるが，電子どうしは独立に運動しているのではなく，互いに斥力を避けて運動するため，電子間の斥力の

効果として生じるしゃへい効果は単純な予想値の 1/2 よりも小さくなる.

66. (i) 吸収スペクトルにも現われるので主系列の中から探す. 量子欠損の値を公式 (2.54) に代入すると, $\lambda^{-1}=R/(3-1.37)^2-R/(3-0.88)^2$. これより, $\lambda=5.92\times10^{-7}$ m となり, 与えられたD線の波長とほぼ一致する. よって, 3S↔3P 遷移に相当すると推定される. ［コメント：より詳しくは, 電子配置の検討から, $3^2S_{1/2}$ と $3^2P_{1/2}$ の間の遷移であることがわかる.］

(ii) ヒント：公式 (2.54) の第1項が第2項より大きいことに注意して, $n-\delta$ の大小を比較する. 準位の高低は, 主系列より, nS<nP, n=2, 3, 4, …, 鋭系列より, nP<(n+1)S となることがわかるから, 次の順序が導かれる.

2S<2P<3S<3P<4S<4P<5S<5P

D項については, nS, nP に対する相対位置が原子の種類によって変化する.

Li	3D<4S<4P<4D<5S<5P
Na	4S<3D<4P<5S<4D<5P
K	4S<4P<3D<5S<5P<4D

67. (i) 観測されるスペクトル項を, 主量子数 n および, 可能な方位量子数 l の値とともに右の表に示す. 表からD項は $l=2$ に, F項は $l=3$ に対応することは明らかである. S項とP項が $l=0,1$ のどちらに対応するかが問題となるが, 各項に対応するエネルギー準位の順序が, (2S<2P), (3S<3P<3D), (4S<4P<4D<4F) となることより, SPDF の順に $l=0,1,2,3$ が対応すると考えるのが自然である.

スペクトル項	n	l
2S, 2P	2	0, 1
3S, 3P, 3D	3	0, 1, 2
4S, 4P, 4D, 4F	4	0, 1, 2, 3

(ii) 観測される系列について Δl の値を計算してみると, 右表のように $\Delta l=\pm1$ になっていて, SPDF のうち, 隣り合う項の間でのみ, スペクトル系列が観測されることがわかる. 一つ間を置く, S—D, P—F, 二つ置きのS—F, 同種どうしのS—S, P—P, D—D などの遷移は観測されない.

遷移	Δl
P→S	0−1=−1
S→P	1−0= 1
D→P	1−2=−1
F→D	2−3=−1

68. (i) ヒント：$\hat{\boldsymbol{l}}$ と $\hat{\boldsymbol{s}}$ は互いに異なる変数に作用するから可換. $\hat{\boldsymbol{l}}$ と $\hat{\boldsymbol{s}}$ のそれぞれの成分間には角運動量の交換関係より, 以下の式が成り立つ.

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y]=i\hbar\hat{l}_z,\quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z]=i\hbar\hat{l}_x,\quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x]=i\hbar\hat{l}_y$$

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y]=i\hbar\hat{s}_z,\quad [\hat{s}_y, \hat{s}_z]=i\hbar\hat{s}_x,\quad [\hat{s}_z, \hat{s}_x]=i\hbar\hat{s}_y$$

$\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}=\hat{l}_x\hat{s}_x+\hat{l}_y\hat{s}_y+\hat{l}_z\hat{s}_z$ であることを用い, $[\hat{l}_x, \hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}]$ を計算すると,

$$[\hat{l}_x, \hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}]=[\hat{l}_x, \hat{l}_x]\hat{s}_x+[\hat{l}_x, \hat{l}_y]\hat{s}_y+[\hat{l}_x, \hat{l}_z]\hat{s}_z=i\hbar\hat{l}_z\hat{s}_y-i\hbar\hat{l}_y\hat{s}_z$$

となり, 右辺は0にならないから, $\hat{l}_x$ と $\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}$ は交換しない. 他の成分 $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$ についても同様.

(ii) ヒント：$\hat{H}_{SO}$ を含まない $\hat{H}$ と $\hat{\boldsymbol{l}}$ は可換 (1章参照) だが, $\hat{H}_{SO}=\lambda\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}$ であるから (i)より, 可換でないことが示される.

(iii) ヒント：$\hat{H}_{SO}$ を含まない $\hat{H}$ は, $\hat{\boldsymbol{l}}$ および $\hat{\boldsymbol{s}}$ とは可換だから $\hat{\boldsymbol{j}}=\hat{\boldsymbol{l}}+\hat{\boldsymbol{s}}$ とも可換. $\hat{\boldsymbol{j}}$ と $\hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}$ とが可換であることを示す.

$[\hat{j}_x, \hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}] = [\hat{l}_x, \hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}]+[\hat{s}_x, \hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}] = i\hbar\hat{l}_z\hat{s}_y - i\hbar\hat{l}_y\hat{s}_z + i\hbar\hat{l}_y\hat{s}_z - i\hbar\hat{l}_z\hat{s}_y = 0$
他の成分についても同様ゆえ，$[\hat{\boldsymbol{j}}, \hat{\boldsymbol{l}}\cdot\hat{\boldsymbol{s}}]=0$．よって，$\hat{\boldsymbol{j}}$ は $\hat{H}_{SO}$ を含む $\hat{H}$ とも可換である．

［コメント：以上の結果は，$\hat{\boldsymbol{l}}, \hat{\boldsymbol{s}}, \hat{\boldsymbol{j}}$ および $\hat{H}_{SO}$ を多電子系の $\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{\boldsymbol{S}}, \hat{\boldsymbol{J}}$ および $\hat{H}_{SO} = \sum_i \lambda_i \hat{\boldsymbol{l}}_i\cdot\hat{\boldsymbol{s}}_i$ におきかえても同様に成り立つので，$\hat{H}_{SO}$ を含む $\hat{H}$ と $\hat{\boldsymbol{L}}, \hat{\boldsymbol{S}}$ とは交換しないが，$\hat{H}$ と $\hat{\boldsymbol{J}}$ は常に交換することが示される．また，$\hat{H}$ と $\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{\boldsymbol{S}}^2$ とは交換しないが，$\hat{H}$ と $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ とは交換することも示される．したがって，$\hat{H}_{SO}$ が無視できない重い原子の量子状態は，$\hat{\boldsymbol{J}}^2$ の量子数 J と $\hat{J}_z$ の量子数 M_J を用いて分類することが多い．一方，$\hat{H}_{SO}$ が無視できる軽い原子の量子状態は，$[\hat{H}, \hat{\boldsymbol{S}}^2]\cong 0$, $[\hat{H}, \hat{\boldsymbol{L}}^2]\cong 0$ となるため，$\hat{\boldsymbol{L}}^2$ と $\hat{\boldsymbol{S}}^2$ に対する量子数 L, S を用いて分類される．この方式を，**LS 結合方式**または **Russell-Saunders 方式**といい，軽い原子のスペクトル項の分類に用いられる．］

69. （i） ヒント：$M_S=0, M_L=0$ となり，$S=0, L=0$ が導かれる．［コメント：この結果を応用すると，原子の L, S を定めるときに，満ちた副殻の寄与は省略できることがわかる．］

（ii） ヒント：一例として $(2p)^2$ と $(2p)^4$ を取り上げ，具体的に比較してみよ．
一般的な証明の概略は次のようになる．$(nl)^{4l+2}$ は一般に満ちた副殻であるから，

$$M_L = \sum_{i=1}^{4l+2}(m_l)_i = 0, \quad M_S = \sum_{i=1}^{4l+2}(m_s)_i = 0.$$

α 個の電子を取り，$(nl)^{\alpha}$ の電子配置と，$(nl)^{4l+2-\alpha}$ の電子配置の 2 つに分けてみると，

$$M_L(\alpha) = \sum_{i=1}^{\alpha}(m_l)_i, \quad M_L(4l+2-\alpha) = \sum_{i=\alpha+1}^{4l+2}(m_l)_i,$$
$$M_L(\alpha)+M_L(4l+2-\alpha) = M_L = 0.$$

よって，$M_L(\alpha)\neq 0$ ならば，特定のスピン軌道の組合せについて $M_L(\alpha)$ と $M_L(4l+2-\alpha)$ は絶対値が等しく，異符号の関係になる．ここで，α 個のスピン軌道の組み合せを改めて，0 でない $(m_l)_i$ の符号が全部逆転するように選ぶと，$M_L(\alpha)$ と $M_L(4l+2-\alpha)$ の符号も同時に逆転する．$M_L(\alpha)=0$ のときは，$M_L(4l+2-\alpha)$ も 0 になる．以上より，$(nl)^{\alpha}$ から生じる M_L の値の組合せと，$(nl)^{4l+2-\alpha}$ から生じる M_L の値の組合せは，完全に一致することがわかる．これと同様の議論は M_S についても成り立つ．結局，可能な (M_L, M_S) の組がまったく一致するため，$(nl)^{\alpha}$ と $(nl)^{4l+2-\alpha}$ は，同じ組合せのスペクトル項を与える．

70. ヒント：題意にそう波動関数を Ψ_{JMLS} とし，これによる $\hat{H}$ の期待値として得られるエネルギー固有値が，$\hat{H}_{SO}$ によって変化する補正項 E_{SO} を求める．

$$E_{SO} = \int \Psi_{JMLS}{}^* \hat{H}_{SO} \Psi_{JMLS} dq$$

ここで，$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}}$ より $\hat{\boldsymbol{J}}^2=(\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}})^2=\hat{\boldsymbol{L}}^2+\hat{\boldsymbol{S}}^2+2\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ となるから，$\hat{H}_{SO}=\frac{1}{2}\lambda(\hat{\boldsymbol{J}}^2-\hat{\boldsymbol{L}}^2-\hat{\boldsymbol{S}}^2)$ と表わされることを用いると，次式が得られる．

$$E_{so} = \frac{1}{2}\lambda[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]\hbar^2$$

よって，L, S が等しく，J が1だけ異なる準位の間隔は次のようになる．

$$\Delta E(J, J-1) = E_{so}(J) - E_{so}(J-1) = \lambda\hbar^2 J$$

［コメント：λ の符号は，$(nl)^a(0<a<2(l+1))$ の電子配置に対し，次の規則に従うことが知られている．

$a<2l+1$ ならば $\lambda>0$（副殻の電子数が半数以下なら J の小さい準位が下）

$a=2l+1$ ならば $\lambda \fallingdotseq 0$（副殻の電子数が半数ならば準位の分裂は小さい）

$a>2l+1$ ならば $\lambda<0$（副殻の電子数が半数以上なら J の大きい準位が下）

たとえば，$(n\mathrm{p})^1$ から生じる $^2\mathrm{P}_{1/2}$ と $^2\mathrm{P}_{3/2}$ では，$^2\mathrm{P}_{1/2}$ の準位の方が低い．］

71.　ヒント：まず，二電子系について考えてみる．$\Psi=2^{-1/2}\{\phi_1(1)\phi_2(2)-\phi_1(2)\phi_2(1)\}$，$\hat{L}_z=\hat{l}_{1z}(1)+\hat{l}_{2z}(2)$，$\hat{l}_{iz}(i)\phi_j(i)=(m_l)_j\hbar\phi_j(i)$ であるから，$\hat{L}_z\Psi=\{(m_l)_1+(m_l)_2\}\hbar\Psi$．一般に行列式を展開すると，$(N!)^{-1/2}\phi_1\phi_2\cdots\phi_N$ のように ϕ_1 から ϕ_N まで，N 個のスピン軌道の積が出てくる．この形の積のそれぞれに $\hat{L}_z$ を作用させると，積に含まれる座標変数の組合せに関係なく，どの積についても，固有値として $\sum_{i=1}^{N}(m_l)_i\hbar$ が得られる．$\hat{S}_z$ を作用させる場合も同様．［コメント：$\hat{L}_z\Psi=M_L\hbar\Psi$，$\hat{S}_z\Psi=M_S\hbar\Psi$ と比較すると，$M_L=\sum_i(m_l)_i$，$M_S=\sum_i(m_s)_i$ が得られる（式(2.61)）．］

72.　(i)　ヒント：問69より，$(2\mathrm{p})^1$ と等価．よって本文のLiの場合と同様で，$2^2\mathrm{P}_{1/2}$ と $2^2\mathrm{P}_{3/2}$ が得られる．$(2\mathrm{p})^5$ の場合，2p副殻の電子数は半数以上であるから（問70のコメント），$2^2\mathrm{P}_{3/2}$ の方が低く，$(2\mathrm{p})^1$ の場合は逆に，$2^2\mathrm{P}_{1/2}$ の方が低くなる．

(ii)　ヒント：$(2\mathrm{p})^3$ を調べる．$^2\mathrm{P}, {}^2\mathrm{D}, {}^4\mathrm{S}$ が出てくる．Hundの規則より，$^4\mathrm{S}<{}^2\mathrm{D}<{}^2\mathrm{P}$ の順．$^4\mathrm{S}$ では，$S=\frac{3}{2}, L=0, J=\frac{3}{2}$ であり，基底項は $^4\mathrm{S}_{3/2}$．

(iii)　ヒント：$(2\mathrm{p})^1(3\mathrm{p})^1$ を調べる．$^3\mathrm{D}, {}^1\mathrm{D}, {}^3\mathrm{P}, {}^1\mathrm{P}, {}^3\mathrm{S}, {}^1\mathrm{S}$ の6種の項が出てくる．Hundの規則より，以下の不等式に従う．

$$^3\mathrm{D}<{}^3\mathrm{P}<{}^3\mathrm{S},\quad {}^3\mathrm{D}<{}^1\mathrm{D},\quad {}^3\mathrm{S}<{}^1\mathrm{S},\quad {}^1\mathrm{D}<{}^1\mathrm{P}<{}^1\mathrm{S},\quad {}^3\mathrm{P}<{}^1\mathrm{P}$$

よって，$^3\mathrm{D}$ が最も低く，この項の J の値は（$S=1, L=2$ より）3または1であるが，副殻の電子数は半数以下であるから，基底項は $^3\mathrm{D}_1$ となる．

(iv)　ヒント：$^1\mathrm{S}, {}^1\mathrm{D}, {}^1\mathrm{G}, {}^3\mathrm{P}, {}^3\mathrm{F}$ などの項が出てくる．$^3\mathrm{F}_2$ が基底項となる．［コメント：このような例としては，Ti, Zr, Hf, Th の原子があげられる．］

73.　(i)　$3^1\mathrm{P}, 3^1\mathrm{S}, 2^1\mathrm{P}$ などの一重項励起原子は自発放射の遷移確率が非常に高いため，10^{-7} s以内に $2^1\mathrm{S}$ または $1^1\mathrm{S}$ に変わる．$3^3\mathrm{P}, 3^3\mathrm{S}, 2^3\mathrm{P}$ などの三重項励起原子も同様に，10^{-6} s以内にほとんどすべてが $2^3\mathrm{S}$ 状態の励起原子に変わる．$2^1\mathrm{S}$ と $2^3\mathrm{S}$ は寿命が長いため，実験装置中での飛行時間（300 KでのHe原子の平均速度はおよそ1400 m s^{-1} であるため，装置中の飛行距離を約1 mとすると，1

m s 以下）の間は，ほとんどが励起状態にとどまる．

（ii）　ヒント：He 放電管を用い，これから放射される $2^1P \to 2^1S$ 遷移（2.0581 μm）の赤外線を照射すると，これと逆向きの遷移により，ビーム中の 2^1S は 2^1P 状態に励起される．2^1P 状態からは，1^1S 状態への遷移が最も起こりやすく，また，非常に速いため，58.43 nm の光を放射して，すみやかに 1^1S 状態に変る．このようにして励起された化学種を除去する方法を光学消去法（optical quenching technique）という．2^3S は光学消去の効果を受けないので，ビーム中に残る．

74.　（i）　$I = h\nu - \frac{1}{2}mv^2$ より，15.76 eV と 15.94 eV．

（ii）　Ar^+ の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$．問 72（i）$Ne^+$ の場合と同様にして $3^2P_{1/2}$ と $3^2P_{3/2}$ が得られ，$3^2P_{3/2}$ の方が低い．図の右側のピークが $3^2P_{3/2}$，左側のピークが $3^2P_{1/2}$に対応する．

（iii）　^2P_J は $\hat{J}_z$ 量子数 M について，$2J+1$ 重に縮重しているため，縮重度の比は，$(^2P_{3/2}) : (^2P_{1/2}) = \left(2\times\frac{3}{2}+1\right) : \left(2\times\frac{1}{2}+1\right) = 2:1$ になる．強度比は，ほぼこの比に等しい．［コメント：光イオン化の確率は J や M に依存しないことがわかる.］

3章　量子論の応用——方法論　解答・解説

［☆］

1. ②，**2.** ③（等号は展開の基礎となる関数群を，偶然うまく選んだ場合に限られる），**3.** ①，**4.** ②（④も比例するが，実験条件によっても変る．①は反比例，③はその 2 乗が比例），**5.** ②，**6.** ②⑥，**7.** ①，**8.** ②，**9.** ヒント：（i）（iii）（v）は直線型分子．（i）1（ii）3（iii）4（iv）12（v）7（vi）9，**10.**（i）②（ii）③（iii）①，**11.** ③，**12.**（i）③（ii）④（iii）⑤（iv）⑤，**13.**（i）2（ii）5+3=8（iii）5+5=10（iv）5×6+1×6=36（v）1+9=10（vi）5+9×2=23，**14.** ①，**15.**（i）③（ii）①（iii）②，**16.** ③（CO_2 の各原子の平衡位置は直線上にあるため，無極性と考えてよい．ただし，厳密には直線から折れ曲る分子振動によって，零点振動の状態においても双極子モーメントの絶対値の平均は消えずに残る），**17.**（i）⑤（ii）⑩（iii）②（iv）④（v）⑦（vi）⑬（vii）⑫（viii）⑲（ix）①（x）⑮（xi）⑥（xii）③（⑦は当然の前提）（xiii）㉑（xiv）⑯（xv）⑧（xvi）⑰

［☆☆］

18.　ヒント：$c_i^* = x$ とし，$\varepsilon(x) = v(x)/u(x)$ とおく．$\partial\varepsilon/\partial x = \varepsilon' = (v'u - u'v)/u^2 = \{v' - (v/u)u'\}/u = (v' - \varepsilon u')/u = 0$．$v' = \sum_j H_{ij}c_j$, $u' = \sum_j S_{ij}c_j$．これらを，$v' - \varepsilon u' = 0$ に代入すればよい．［コメント：付録 C 問 6 の Lagrange の未定係数法を用いても同様の結果が得られる．その場合は，規格化条件を考慮し

て，$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dq$ の極値を求める．$G(c^*, c)=\sum_{i,j} c_i^* H_{ij} c_j - \varepsilon\{\sum_{i,j} c_i^* S_{ij} c_j - 1\}$ とおき，$\partial G/\partial c_i^*=0$ および $\partial G/\partial c_i=0$ に代入して計算する.］

19.　ϕ_1, ϕ_2 の規格直交性より，$S_{11}=S_{22}=1$，$S_{12}=0$．永年方程式は，

$$\begin{vmatrix} -10-\varepsilon & -2 \\ -2 & -7-\varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad \varepsilon^2+17\varepsilon+66 = (\varepsilon+11)(\varepsilon+6) = 0.$$

小さい方の根より，基底状態のエネルギー $\varepsilon_1=-11$ eV．大きい方の根より，励起状態のエネルギー $\varepsilon_2=-6$ eV．次に，波動関数 φ を求める．規格化条件より，$\int|\varphi|^2 dq=\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}=|c_1|^2+|c_2|^2=1$ (イ)．また，係数 c_i を未知数とする連立方程式は，$\sum_j (H_{ij}-\varepsilon S_{ij}) c_j=0$ より，$(H_{11}-\varepsilon) c_1+H_{12} c_2=0$ (ロ)．(ロ)に ε_1 の値を代入すると，$(-10+11) c_1+(-2) c_2=0$．$c_1=2c_2$ となるから，(イ)より，$c_1=2/\sqrt{5}$，$c_2=1/\sqrt{5}$．よって，基底状態の波動関数は，$\varphi_1=(1/\sqrt{5})(2\phi_1+\phi_2)$．(ロ)に ε_2 の値を代入すると，$(-10+6) c_1+(-2) c_2=0$．$c_2=-2c_1$ となるから，(イ)より，$c_1=1/\sqrt{5}$，$c_2=-2/\sqrt{5}$．よって，励起状態の波動関数は，$\varphi_2=(1/\sqrt{5})(\phi_1-2\phi_2)$．

20.　$S_{ji}^*=(\int \phi_j^* \phi_i dq)^*=\int \phi_j \phi_i^* dq=\int \phi_i^* \phi_j dq=S_{ij}$．よって，$S_{ij}$ を要素とする行列の Hermite 性が示された．Hermite 行列の正負は（付録 B 問 41 参照），$c_1 \sim c_n (\sum_{i=1}^{n}|c_i|^2 \neq 0)$ の 2 次形式 $A=\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}$ の符号で定まる．ここで，$\varphi=\sum_{i=1}^{n} c_i \phi_i$ を考えると，線型独立性より，$|\varphi| \neq 0$，ゆえに，$A=\int|\varphi|^2 dq>0$．［コメント：この結果を用いると，非対角の $S_{ij} \neq 0$ を含む永年方程式の一般解法として，付録 B 問 46，問 47 の方法が使える.］

21.　(i)　$\Psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_1(1)\phi_2(2)-\phi_1(2)\phi_2(1)\}$ は規格化条件を満たし，次式を与える．

$$\varepsilon = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dq = (h)_1+(h)_2+(J)_{12}-(K)_{12}$$

定義式より，$(J)_{ii}=(K)_{ii}$ となることに注意すると次式が得られる．

$$\varepsilon = \sum_i (h)_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}$$

［コメント：この結果は，$n \geqq 2$ の一般の多電子系に適用される.］

(ii)　定義式より，$(h)_i^*=(h)_i$, $(J)_{ij}^*=(J)_{ji}^*=(J)_{ij}=(J)_{ji}$, $(K)_{ij}^*=(K)_{ji}^*=(K)_{ij}=(K)_{ji}$．よって，$\varepsilon^*=\varepsilon$．

(iii)　$\chi_{1s}=\chi$ と略記し，$\phi_1=\chi\alpha$, $\phi_2=\chi\beta$ とおく．

$(h)_1 = \int \chi^*(1)\hat{h}(1)\chi(1) d\boldsymbol{r}_1 \cdot \int \alpha^* \alpha d\sigma_1=\int \chi^*(1)\hat{h}(1)\chi(1) d\boldsymbol{r}_1 = h$ とおく．

$(h)_2 = \int \chi^*(1)\hat{h}(1)\chi(1) d\boldsymbol{r}_1 \cdot \int \beta^* \beta d\sigma_1 = h$

$(J)_{12} = \int \chi^*(1)\chi^*(2)\hat{g}(1,2)\chi(1)\chi(2) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdot \int |\alpha|^2|\beta|^2 d\sigma_1 d\sigma_2$
$\quad = \int \chi^*(1)\chi^*(2)\hat{g}(1,2)\chi(1)\chi(2) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = J$ とおく．

$(K)_{12} = \int \chi^*(1)\chi^*(2)\hat{g}(1,2)\chi(1)\chi(2) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdot \int \alpha^*(1)\beta^*(2)\beta(1)\alpha(2) d\sigma_1 d\sigma_2$
$\quad = J \cdot \int \alpha^* \beta d\sigma_1 \cdot \int \beta^* \alpha d\sigma_2 = 0$

よって，$\varepsilon = 2h+J$

［コメント：h は独立粒子模型の一電子分のエネルギーに相当するから，$2h$ は独立粒子模型による He 原子のエネルギーとみなされる．これに $J(>0)$ が加わる理由は，2個の電子間に Coulomb 斥力の相互作用があるからである.］

22. $\Psi=|\phi_1\cdots\phi_n|$ に対応する行列を $\boldsymbol{A}$ とし，$\Psi=|\boldsymbol{A}|$ のように表わす．$\boldsymbol{\phi}'=\boldsymbol{\phi U}$ を用いると，$\Psi'=|\phi_1'\cdots\phi_n'|=|\boldsymbol{A}'|=|\boldsymbol{AU}|=|\boldsymbol{A}|\,|\boldsymbol{U}|$．ところで，ユニタリ行列については，$\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{U}=\boldsymbol{E}$ であるから，$|\boldsymbol{U}|=\mathrm{e}^{i\theta}$（$\theta$ は実数）となるため，$\Psi'=|\boldsymbol{A}|\mathrm{e}^{i\theta}=\Psi\mathrm{e}^{i\theta}$．よって，$|\Psi'|^2=|\Psi|^2\cdots$（i）．また，$\int\Psi'^*\hat{H}\Psi'dq=\int\mathrm{e}^{-i\theta}\Psi^*\hat{H}\Psi\mathrm{e}^{i\theta}dq=\int\Psi^*\hat{H}\Psi dq\cdots$（ii）．

23. 問21と同様に，$\Psi=|\phi_1\phi_2|$，$\hat{H}=\hat{h}(1)+\hat{h}(2)+\hat{g}(1,2)$ とする．ϕ_1,ϕ_2 を変数とみなして Lagrange の未定係数法を用いる．規格直交条件 $\int\phi_i^*\phi_j dq=\delta_{ij}$ を考慮して，エネルギー期待値を最小にするために，次式の量

$$G=\int\Psi^*\hat{H}\Psi dq-\sum_{i,j}\epsilon_{ij}\left[\int\phi_i^*\phi_j dq-\delta_{ij}\right] \tag{1}$$

について，$\partial G/\partial\phi_i=0$，$\partial G/\partial\phi_i^*=0$ となるようにする．ここで積分はすべて実数になるから，G も実数（$G=G^*$）．よって，$\{\epsilon_{ij}\}$ は Hermite 行列（$\epsilon_{ji}=\epsilon_{ij}^*$）．したがって，$(\partial G/\partial\phi_i)^*=(\partial G^*/\partial\phi_i^*)=(\partial G/\partial\phi_i^*)$ となるから，上の条件は一方のみでよい．$(\partial G/\partial\phi_i^*)$ を具体的に求めるために，変分に関する公式，$\delta(xy)=y\delta x+x\delta y$ を用い，δG の式から，$\delta\phi_i^*$ を含む項を取り出す．

$$\begin{aligned}(\partial G/\partial\phi_1^*)\,\delta\phi_1^*=\int\delta\phi_1^*[\{\hat{h}(1)+\int\phi_2^*(2)\,\hat{g}(1,2)\,\phi_2(2)\,dq_2\}\phi_1(1)\\ -\int\phi_2^*(2)\,\hat{g}(1,2)\,\phi_1(2)\,dq_2\phi_2(1)-\epsilon_{11}\phi_1(1)-\epsilon_{21}\phi_2(1)]dq_1\end{aligned}$$

任意の $\delta\phi_1^*$ について，$(\partial G/\partial\phi_1^*)=0$ となるためには，右辺の［　］$=0$ とならなければならない．同様の式は，$\delta\phi_2^*$ についても出てくるから，これらをまとめると，次のように書ける．

$$\hat{F}\phi_i=\sum_j\epsilon_{ji}\phi_j \tag{2}$$

ここで

$$\begin{aligned}\hat{F}\phi_i(1)=\hat{h}\phi_i(1)+\sum_j\{\int\phi_j^*(2)\,\hat{g}(1,2)\,\phi_j(2)\,dq_2\phi_i(1)\\ -\int\phi_j^*(2)\,\hat{g}(1,2)\,\phi_i(2)\,dq_2\phi_j(1)\}\end{aligned} \tag{3}$$

オービタル群を横ベクトル $\boldsymbol{\phi}=(\phi_1,\phi_2)$ として一般化し，要素 ϵ_{ij} をもつ行列 $\boldsymbol{\epsilon}$ を用いると，式 (2) は次のように表わされる．

$$\hat{F}\boldsymbol{\phi}=\boldsymbol{\phi\epsilon} \tag{4}$$

次に，$\boldsymbol{\phi}$ のユニタリ変換 $\boldsymbol{\phi}'=\boldsymbol{\phi U}$ を考える．$\boldsymbol{\phi}'$ についても，上と同様にして次式が得られる．

$$\hat{F}'\boldsymbol{\phi}'=\boldsymbol{\phi}'\boldsymbol{\epsilon}' \tag{5}$$

$\hat{F}'$ は $\hat{F}$ 中の $\boldsymbol{\phi}$ をすべて $\boldsymbol{\phi}'$ で置換えたものに等しく，しかも，次に示すように，$\hat{F}$ とも一致する（$\hat{F}$ はユニタリ変換に際し不変）．

まず，$\hat{h}$ は ϕ を含まないので不変，式 (3) の右辺の｛　｝内の第1項を $\hat{J}_j$，第2項を $\hat{K}_j$ と置くと，$\sum_j\hat{J}_j'=\sum_j\int\phi_j'^*\hat{g}\phi_j'dq=\sum_{k,l}\left[\sum_j U_{kj}^*U_{lj}\right]\int\phi_k^*\hat{g}\phi_l dq$．

ところで，ユニタリ行列の性質より，$(\boldsymbol{U}^{t}\boldsymbol{U})_{kl}=\delta_{kl}$ となるから，

$$\sum_j \hat{J}_j' = \sum_j \hat{J}_j$$

これと同様にして，$\sum_j \hat{K}_j' = \sum_j \hat{K}_j$ も示されるから，$\hat{F}'=\hat{F}$.

次に，式 (5) の $\boldsymbol{\epsilon}'$ は，$\boldsymbol{U}$ と $\boldsymbol{\epsilon}$ を用いて次のようになることが示される．

$$\boldsymbol{\epsilon}' = \boldsymbol{U}^{\dagger}\boldsymbol{\epsilon}\boldsymbol{U} \tag{6}$$

ここで $\boldsymbol{\epsilon}$ は Hermite 行列であり，ユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ は任意であることから，$\boldsymbol{U}$ を適当に選べば，$\boldsymbol{\epsilon}'$ は対角行列になる．このようにして求めた $\boldsymbol{\psi}'$ と $\boldsymbol{\epsilon}'$ を，あらためて $\boldsymbol{\psi}, \boldsymbol{\epsilon}$ と書けば，Hartree-Fock 方程式は式 (4) のように表わされ，$\boldsymbol{\epsilon}$ は対角成分に ϵ_i をもち，非対角成分はすべて 0 になる．式 (2) に相当する形に書くと，次のようになる．

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \tag{7}$$

式 (6) の証明を次に示す．$\hat{F}'=\hat{F}$ を用い，$\boldsymbol{\psi}'=\boldsymbol{\psi}\boldsymbol{U}$ および式 (4) を用いると，

$$\hat{F}'\boldsymbol{\psi}' = \hat{F}\boldsymbol{\psi}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{\psi}\boldsymbol{\epsilon}\boldsymbol{U}$$

さらに，$\boldsymbol{U}$ の性質 $\boldsymbol{U}\boldsymbol{U}^{\dagger}=\boldsymbol{1}$（単位行列）を用いると，次式が得られる．

$$\boldsymbol{\psi}\boldsymbol{\epsilon}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{\psi}\boldsymbol{U}\boldsymbol{U}^{\dagger}\boldsymbol{\epsilon}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{\psi}'(\boldsymbol{U}^{\dagger}\boldsymbol{\epsilon}\boldsymbol{U})$$

式 (5) より，これが $\boldsymbol{\psi}'\boldsymbol{\epsilon}'$ と等しくなるはずであるから，式 (6) が導かれる．
［コメント：式 (4) を Hartree-Fock 方程式の一般形という．その右辺の $\boldsymbol{\epsilon}$ が対角行列になる場合，あるいは，式 (7) のように書かれるときは，**Hartree-Fock 方程式の正準形**とよばれる．本文の式 (3.9) はこれに相当する．最初に $\boldsymbol{\psi}$ の規格直交条件を用いたが，直交条件を省いて，規格化条件だけを用いると，上の取扱いよりもはるかに容易に正準形が導かれる．］

24. (i)　$\hat{F}\psi_i=\epsilon_i\psi_i$ の両辺に左から $\psi_i{}^*$ をかけて積分すると，

$$\epsilon_i = \int \psi_i{}^*(1)[\hat{h}\psi_i(1)+\sum_j\{\int \psi_j{}^*(2)\,\hat{g}\,(1,2)\,\psi_j(2)\,dq_1\psi_i(1) - \int \psi_j{}^*(2)\,\hat{g}\,(1,2)\,\psi_i(2)$$
$$dq_2\psi_j(1)\}]dq_1 = (h)_i + \sum_j\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}.$$

(ii)　(i) より，$\sum_i\epsilon_i=\sum_i(h)_i+\sum_{i,j}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}$．また，基底電子配置のエネルギーは問 21 と同様にして，$E=\sum_i(h)_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}$ となる．したがって，$E=\sum_i\epsilon_i-\frac{1}{2}\sum_{i,j}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}\neq\sum_i\epsilon_i$．［コメント：$\sum_i\epsilon_i$ には電子間相互作用の効果が，相互作用にかかわる 2 電子の両方に含まれるため，二重に考慮されている．］

(iii)　ヒント：$\hat{F}(i)\psi_k(i)=\epsilon_k\psi_k(i)$ を用いると，$\hat{F}(i)\Phi=|\psi_1\psi_2\cdots\hat{F}(i)\psi_i(i)\cdots\psi_n|=\epsilon_i|\psi_1\cdots\psi_n|=\epsilon_i\Phi$.

25. (i)　i 番目のスピン軌道 ψ_i は，i が偶数の場合，$\underline{i}=\frac{i}{2}$，$\gamma_i=\alpha$，$i$ が奇数の場合，$\underline{i}=(i-1)/2$, $\gamma_i=\beta$ とすると，$\psi_i=\phi_{\underline{i}}\cdot\gamma_i$ と表わされる．問 21 と同様にし

て，次式が得られる．$E=\sum_{i=1}^{2n}(h)_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}\cdots(1)$．$h_i=\int\phi_i^*\hat{h}\phi_i$，$J_{ij}=\int\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\hat{g}(1,2)\phi_i(1)\phi_j(2)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$，$K_{ij}=\int\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\hat{g}(1,2)\phi_j(1)\phi_i(2)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$ とおき，式 (1) の積分をスピン座標について実行すると，以下のようになる．

$$(h)_i=\int(\phi_{\underline{i}}\gamma_i)^*\hat{h}(\phi_{\underline{i}}\gamma_i)dq=h_{\underline{i}}\int\gamma_i^*\gamma_id\sigma=h_{\underline{i}}\cdots(2)$$
$$(J)_{ij}=J_{\underline{ij}}\int\gamma_i^*\gamma_id\sigma_1\int\gamma_j^*\gamma_jd\sigma_2=J_{\underline{ij}}\cdots(3)$$
$$(K)_{ij}=K_{\underline{ij}}\int\gamma_i^*\gamma_jd\sigma_1\int\gamma_j^*\gamma_id\sigma_2=K_{\underline{ij}}\cdot\delta(\gamma_i,\gamma_j)\cdots(4)$$

ここで $\delta(\gamma_i,\gamma_j)$ はスピン関数 γ_i と γ_j が一致すれば1，異なれば0となる．式 (1) の第1項は，式 (2) を用いると，$\sum_{i=1}^{2n}(h)_i=\sum_{i=1}^{2n}h_{\underline{i}}=2\sum_{i=1}^{n}h_i$．式 (1) の第2項は，式 (3) と式 (4) を用いると，同じオービタルの組 i,j に対して J_{ij}, K_{ij} を含む項が4項ずつ現われるが，K_{ij} を含む項は $\delta(\alpha,\beta)=\delta(\beta,\alpha)=0$ より，半分消えてしまうため，$\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{2n}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}=\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{n}\{4J_{ij}-2K_{ij}\}$．以上より，閉殻 $2n$ 電子系のエネルギー期待値 E の表式として，次式が得られる．

$$\boxed{E=2\sum_{i=1}^{n}h_i+\sum_{i,j}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})}$$

（ii）　$\psi_i=\phi_{\underline{i}}\cdot\gamma_i$ を $\hat{F}\psi_i=\epsilon_i\psi_i$ に代入すると，$\hat{F}\phi_{\underline{i}}\gamma_i=\epsilon_i\phi_{\underline{i}}\gamma_i$．これより，$\hat{F}\phi_i\alpha=\epsilon_i\phi_i\alpha$，$\hat{F}\phi_i\beta=\epsilon_i\phi_i\beta$，よって，$\hat{F}\phi_i=\epsilon_i\phi_i\cdots$ (5)．
次に，$\hat{F}$ は式 (3.10) で定義されるから，$\varphi_i=\phi_{\underline{i}}(i)\gamma(i)$ として計算すると，

$$\hat{F}\varphi_i=\hat{F}\phi_{\underline{i}}(i)\gamma(i)=\left[\left\{\hat{h}(i)+2\sum_{k=1}^{n}\int\phi_k^*(j)\hat{g}(i,j)\phi_k(j)d\boldsymbol{r}_j\right\}\phi_{\underline{i}}(i)-\sum_{k=1}^{n}\int\phi_k^*(j)\hat{g}(i,j)\phi_{\underline{i}}(j)d\boldsymbol{r}_j\phi_k(i)\right]\gamma(i)$$

となるため，これから $\gamma(i)$ を省き，式 (5) を用いると，次式が得られる．

$$\{\hat{h}(i)+2\sum_{k=1}^{n}\int\phi_k^*(j)\hat{g}(i,j)\phi_k(j)d\boldsymbol{r}_j\}\phi_i(i)-\sum_{k=1}^{n}\int\phi_k^*(j)\hat{g}(i,j)\phi_i(j)d\boldsymbol{r}_j\phi_k(i)=\epsilon_i\phi_i\cdots(6)$$

［コメント：これは閉殻 $2n$ 電子系の場合の Hartree-Fock 方程式であり，この場合はスピン軌道 ψ_i ではなく，オービタル ϕ_i を定める方程式となる.］
(iii)　上の式 (6) に，$\phi_i=\sum_q C_{qi}\chi_q$ を代入し，両辺に左から χ_p^* をかけて積分する．左辺より，$\sum_q F_{pq}C_{qi}$，右辺より，$\epsilon_i\sum_q S_{pq}C_{qi}$ が得られる．ここで，F_{pq}, S_{pq} は式 (3.15) で与えられるものと一致する．よって，$\sum_q(F_{pq}-\epsilon_iS_{pq})C_{qi}=0$.
［コメント：これは式 (3.14) の Roothaan の方程式と一致する.］

26. （i）　問24（i）より，$\epsilon_i=(h)_i+\sum_j\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}$．問25と同様にして，スピン座標に関する積分を実行すると，$\epsilon_i=h_i+\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij}-K_{ij})$．

（ii）　$\epsilon_{1s}=h_1+2J_{11}-K_{11}=h_1+J_{11}$（$K_{11}=J_{11}$ を用いた）

27.　スピン軌道に関する積分を以下の記号で表わす．

$$(i|h|k)=\int\psi_i^*\hat{h}\psi_k dq$$

$$(ij|kl)=\int\psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\hat{g}(1,2)\psi_k(1)\psi_l(2)dq_1dq_2$$

（i）　$H_{12}=(i|h|k)\delta_{jl}+(j|h|l)\delta_{ik}-(i|h|l)\delta_{jk}-(j|h|k)\delta_{il}+(ij|kl)-(ij|lk)$

［コメント：$(ij|kl)=(ji|lk)$．$k=i=1$，$j=l=2$ とすると，問21（i）と一致する．］

（ii）　$H_{12}=(j|h|l)+(ij|il)-(ij|li)$．Fock 演算子 $\hat{F}$ およびその性質を用いると，$H_{12}=\int\psi_j^*\hat{F}\psi_l dq=\int\psi_j^*\epsilon_l\psi_l dq=\epsilon_l\int\psi_j^*\psi_l dq=\epsilon_l\delta_{jl}=0$

［コメント：この結果は，二電子系に対する Brillouin の定理に相当する.］

28.　（i）　$E_g=\int\Phi_g^*\hat{H}\Phi_g dq=\sum_{i=1}^{n}(h)_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}$（問21，問48参照）

（ii）　形式的に $v=n+1$ とおく．$E_v=\int\Phi_v^*\hat{H}\Phi_v dq=\sum_{i=1}^{n+1}(h)_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\{(J)_{ij}-(K)_{ij}\}$．ここで，$n+1=v$ を別にして書き直すと，$E_v=E_g+(h)_v+\sum_{j=}^{n}\{(J)_{vj}-(K)_{vj}\}$．$E_g$ 以外の項は，問24（i）より ψ_v の軌道エネルギー ϵ_v に等しい．よって，

$$E_v=E_g+\epsilon_v$$

（iii）　Φ_g に対するエネルギー E_g の表式から，ψ_k に関係する項を省けばよい．

$$E_k=\int\Phi_k^*\hat{H}\Phi_k dq=E_g-(h)_k-\sum_{j=1}^{n}\{(J)_{kj}-(K)_{kj}\}=E_g-\epsilon_k$$

［コメント：(ii)(iii) は Koopmans の定理に相当する.］

29.　（i）　$\int\Psi_n{}^\circ\hat{H}\Psi_n{}^\circ dq=\int\Psi_n{}^{\circ*}(\hat{H}_0+\hat{H}')\Psi_n{}^\circ dq=\int\Psi_n{}^\circ\hat{H}_0\Psi_n{}^\circ dq+\int\Psi_n{}^\circ\hat{H}'\Psi_n{}^\circ dq=E_n{}^\circ+H'_{nn}$．ここで，$H'_{nn}=\int\Psi_n{}^\circ\hat{H}'\Psi_n{}^\circ dq$．

［コメント：近似解 Ψ_i,Ψ_j による正確な H に関する積分を，$H_{ij}=\int\Psi_i{}^\circ\hat{H}\Psi_j{}^\circ dq$ とすると，定常状態の摂動法の公式（3.40～3.41）は次のように書ける.］

$$E_n=H_{nn}+\sum_{i(i\neq n)}\frac{H_{ni}H_{in}}{E_n{}^\circ-E_i{}^\circ}+\cdots$$

$$\Psi_n=\Psi_n{}^\circ+\sum_{i(i\neq n)}\frac{H_{in}}{E_n{}^\circ-E_i{}^\circ}\Psi_i{}^\circ+\cdots$$

（ii）　λ^2 以上を無視すると，規格化条件より，$\int\Psi_n^*\Psi_n dq=\int\Psi_n{}^{\circ*}\Psi_n{}^\circ dq\{1+\lambda(c_{nn}'^*+c_{nn}')\}=\{1+\lambda(c_{nn}'^*+c_{nn}')\}=1$．$c_{nn}'^*+c_{nn}'=0$ となるためには，$c_{nn}'=i\theta$（θ は実数．逆に，$c_{nn}'=i\theta$ とすると，任意の θ につき，$|\Psi_n|^2=|\Psi_n{}^\circ|^2$．$\theta$ をどのように選でも $|\Psi_n|^2$ は不変だから，$\theta=0$ を選び，$c_{nn}'=0$ として構わない．

30.　（i）　$\overline{|\mathcal{E}_x|^2}=\frac{1}{2}\mathcal{E}_x{}^2$

（ii）　$\overline{|\boldsymbol{E}|^2}=\overline{|\mathcal{E}_x|^2}+\overline{|\mathcal{E}_y|^2}+\overline{|\mathcal{E}_z|^2}=\frac{3}{2}\mathcal{E}_x{}^2$

（iii）　等方性より，$|\boldsymbol{m}_{ji}\cdot\boldsymbol{E}|^2=|\boldsymbol{m}_{ji}|^2\mathcal{E}_x^{\,2}$．（ii）および，$\rho(\nu)=\epsilon_0|\boldsymbol{E}|^2$ を用い，電気双極子遷移の遷移確率の公式 (3.74) $w=(\pi/h)^2|\boldsymbol{m}_{ji}\cdot\boldsymbol{E}|^2$ に代入すると，$w=(1/6\epsilon_0\hbar^2)|\boldsymbol{m}_{ji}|^2\rho(\nu)$ が得られる．

［コメント：磁場を $\boldsymbol{H}$，真空の透磁率を μ_0 とすると，放射場の全エネルギーは，$\int_0^\infty\rho(\nu)\,d\nu=\int_0^\infty\frac{1}{2}(\epsilon_0|\boldsymbol{E}|^2+\mu_0|\boldsymbol{H}|^2)\,d\nu$．時間平均を考えると，電場と磁場のエネルギーは等しくなるから，$\epsilon_0\overline{|\boldsymbol{E}|^2}=\mu_0\overline{|\boldsymbol{H}|^2}$．したがって，$\rho(\nu)=\epsilon_0\overline{|\boldsymbol{E}|^2}$ となる．この $\rho(\nu)$ は，熱放射のところで現われた $\rho(\nu)$ と同じものである．］

31.　（i）　核からみた電子座標を $\boldsymbol{r}$ とすると，水素原子の電気双極子は $\boldsymbol{\mu}=-e\boldsymbol{r}$ と書ける．$|\boldsymbol{r}|=r$ として，1s および 2s 波動関数は次式で与えられる．

$$\Psi_{1s}=R_{10}Y[\mathrm{s}]=(\pi)^{-1/2}a_0^{-3/2}\mathrm{e}^{-r/a_0}$$

$$\Psi_{2s}=R_{20}Y[\mathrm{s}]=2^{-2}\pi^{-1/2}a_0^{-3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-r/2a_0}$$

遷移モーメントの積分は，$\boldsymbol{\mu}$ の 3 成分 $-ex, -ey, -ez$ についてそれぞれ行う必要がある．まず，z 成分 $(m_{2s,1s})_z=\int\Psi_{2s}^*(-ez)\Psi_{1s}dxdydz$ を考える．$z=r\cos\theta$, $dxdydz=r^2\sin\theta drd\theta d\varphi$ であることを用い，極座標について積分すると，$\int\Psi_{2s}^*z\Psi_{1s}dxdydz=\int_0^\infty\Psi_{2s}^*r^3\Psi_{1s}dr\int_0^\pi\cos\theta\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi=0$ となる．これは角度に関する積分が 0 になるためである．他の成分についても，同様にして 0 になるから，$|\boldsymbol{m}_{2s,1s}|^2=0$．すなわち，これは禁制遷移となる．

次に 1s—2p 遷移について考える．2p の波動関数については Ψ_{2p_z} を選んでも一般性は失われない．

$$\Psi_{2p_z}=R_{21}Y[\mathrm{p}_z]=2^{-5/2}\pi^{-1/2}a_0^{-5/2}r\mathrm{e}^{-r/2a_0}\cos\theta$$

$\int\Psi_{2p_z}^*z\Psi_{1s}dxdydz=\int_0^\infty R_{21}^*r^3R_{10}dr\int_0^\infty Y^*[\mathrm{p}_z]\cos\theta Y[\mathrm{s}]\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi=-\frac{2^8a_0}{3^5\sqrt{2}}\neq0$．よって，$\boldsymbol{m}$ の z 成分 $m_z\neq0$．一方，$m_x=m_y=0$ となる．以上より，$1\mathrm{s}-2\mathrm{p}_z$ 遷移は $m_z\neq0$ の許容遷移である．$1\mathrm{s}-2\mathrm{p}_x$，$1\mathrm{s}-2\mathrm{p}_y$ もそれぞれ，$m_x\neq0$，$m_y\neq0$ の許容遷移である．

（ii）　上の積分値を用いると，$m_z=-e\int\Psi_{2p_z}^*z\Psi_{1s}dxdydz=\frac{2^8a_0e}{3^5\sqrt{2}}$，$m_x=m_y=0$．よって，$f_{2p_z\leftarrow1s}=(8\pi^2m/3h^2e^2)(E_{2p}-E_{1s})(m_z)^2$ に m_z を代入し，$E_{2p}-E_{1s}=(e^4/8\pi\epsilon_0a_0)(1^{-2}-2^{-2})=3e^2/(2^5\pi\epsilon_0a_0)$ を用い，さらに，$a_0=\epsilon_0h^2/\pi\mu e^2\fallingdotseq\epsilon_0h^2/\pi me^2$ であるから，μ と m の違いを無視すると，$f_{2p_z\leftarrow1s}=2^{13}/3^{10}=0.1387$．$1\mathrm{s}\to2\mathrm{p}_x$, $1\mathrm{s}\to2\mathrm{p}_y$ の遷移も合わせると，等方的放射場中では，1s—2p 遷移は，さらに 3 倍になる．

$$f_{2p\leftarrow1s}=2^{13}/3^9=0.4162\quad(\text{表 3.1 参照})$$

32.　スピン軌道相互作用が無視されるときは，$\hat{H}$ と $\hat{S}^2$ は可換となり，波動関数 Ψ は $\hat{S}^2$ の量子数 S で分類され，$\Psi_{is}(\boldsymbol{r},\sigma)=\Psi_i(\boldsymbol{r})\Gamma_s(\sigma)$ の形の変数分離形にな

る．ここで，$\int \Gamma_{s'}^*(\sigma)\Gamma_s(\sigma)d\sigma=\delta_{s's}$．状態$\Psi_{is}$と$\Psi_{js'}$の間の遷移モーメントは，$\boldsymbol{m}_{js',is}=\int \Psi_{js'}^*\boldsymbol{\mu}\Psi_{is}dq=\int \Psi_j^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\mu}\Psi_i(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\cdot\int \Gamma_{s'}^*(\sigma)\Gamma_s(\sigma)d\sigma$．よって，$\Delta S=S'-S\neq 0$であれば，$\delta_{s's}=0$となるから，$|\boldsymbol{m}|=0$．

33.　3次元の等方的振動子を考える．$|\boldsymbol{m}_0|^2=m_x{}^2+m_y{}^2+m_z{}^2=3m_x{}^2$．$m_x$を求めればよい．1次元の調和振動子の波動関数は，式（1.50）と表1.2より得られる．

$$\Psi_0(x)=\alpha^{1/2}\pi^{-1/4}\exp(-t^2/2)$$
$$\Psi_1(x)=(\alpha/2)^{1/2}\pi^{-1/4}\,2t\exp(-t^2/2)$$

ここで，$t=\alpha x,\ \alpha^2=4\pi^2 m\nu/h$．

$$m_x=-e\int \Psi_1^*(x)x\Psi_0(x)\,dx=-\frac{e}{2\pi}\sqrt{\frac{h}{2m\nu}}$$

よって，$|\boldsymbol{m}_0|^2=3m_x{}^2=3he^2/(8\pi^2 m\nu)$．（式（3.79）参照）

34.　ヒント：（i）式（3.87）と式（3.83）より得られる．（ii）式（3.80）において，$E_j-E_i=h\nu$として，（i）の公式と比べて$|\boldsymbol{m}_{ji}|^2$を消去する．

35.　（i）$\nu=c/\lambda=3.00\times10^{15}\ \mathrm{s^{-1}}$．問34の（ii）の公式に，$\nu$と$f=1$を代入する．

$$A_{j\to i}=7.422\times10^{-22}\times\nu^2=6.68\times10^9\ \mathrm{s^{-1}}$$

（ii）$\tau_j=(A_{j\to i})^{-1}=1.497\times10^{-10}\ \mathrm{s}$

（iii）$\Gamma_i\hbar=\hbar/\tau_j=1.0546\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s}/1.497\times10^{-10}\ \mathrm{s}=7.03\times10^{-25}\ \mathrm{J}$．分光学では，エネルギーの代りに$\mathrm{cm^{-1}}$の単位を使う（$1\ \mathrm{cm^{-1}}=1.986\times10^{-23}\ \mathrm{J}$）から，

$$\Gamma_i\hbar=7.03\times10^{-25}\ \mathrm{J}/(1.986\times10^{-23}\ \mathrm{J/cm^{-1}})=0.0354\ \mathrm{cm^{-1}}$$

［コメント：この遷移は$f=1$であるので強い遷移であり，励起状態の寿命は短いが，それでもスペクトル線幅はこの程度であり，1000 Åの線の波数$10^5\ \mathrm{cm^{-1}}$と比べると極めて小さい．］

36.　（i）$\partial M/\partial R=0$より$R_\mathrm{e}=R_0$

（ii）$R_\mathrm{e}=R_0$を用いると$D_\mathrm{e}=D$

（iii）調和振動子の力の定数をkとすると，$k=(\partial^2 M/\partial R^2)_{R=R_\mathrm{e}}=2D/a^2$．$\nu=(1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$の公式を用いると，$h\nu=(h/2\pi a)\sqrt{2D/\mu}$

37.　回転準位の公式$E_\mathrm{rot}=\hbar^2 J(J+1)/2I$を用い，$\Delta E_\mathrm{rot}=E_\mathrm{rot}(1)-E_\mathrm{rot}(0)=\hbar^2/I=7.9387\times10^{-23}\ \mathrm{J}=3.9964\ \mathrm{cm^{-1}}$

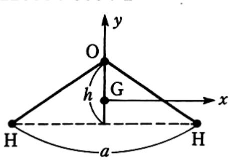
振動のエネルギー量子は，$h\nu=\hbar\sqrt{k/\mu}$．$\mu=\dfrac{m_\mathrm{N}}{2}=1.1626\times10^{-26}\ \mathrm{kg}$．$\Delta E_\mathrm{vib}=h\nu=4.6862\times10^{-20}\ \mathrm{J}=2359\ \mathrm{cm^{-1}}$

電子励起については波長の逆数より波数がわかる．$\Delta E_\mathrm{el}=(2009.8\ \text{Å})^{-1}=49756\ \mathrm{cm^{-1}}$

$$\Delta E_\mathrm{el}:\Delta E_\mathrm{vib}:\Delta E_\mathrm{rot}=49756:2359:3.9964\fallingdotseq 12000:600:1$$

38.　（i）$I_1=2.64267\times10^{-47}\ \mathrm{kg\,m^2}$，$I_2=I_3=0$

（ii）H_2Oの重心をGとし，右図の座標を用いる．



$$I_1(x)=\frac{2m_\mathrm{H}m_\mathrm{O}}{2m_\mathrm{H}+m_\mathrm{O}}h^2=1.0225\times10^{-47}\ \mathrm{kg\,m^2}$$

$$I_2(y) = \frac{m_H}{2}a^2 = 1.9205\times10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$$

平面型分子については，$I_3 = I_2 + I_1$．$I_3(z) = 2.9430\times10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$

（iii）三角錐の高さを h とすると，重心 G は底面から $\{m_N/(3m_H+m_N)\}h$ のところにある．底辺の長さを a として，

$$I_1 = I_2 = \{3m_Hm_N/(3m_H+m_N)\}h^2 + (m_H/2)a^2 = 2.7729\times10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$$

$$I_3 = m_Ha^2 = 4.4122\times10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$$

（iv）（iii）において，m_N の代りに m_H とし，三角錐が正四面体であるとする．$h = a\sqrt{2/3}$ となるから，$I_1 = I_2 = I_3 = m_Ha^2 = 5.3116\times10^{-47}\,\mathrm{kg\,m^2}$

39.　ヒント：前問の結果および本文の公式を用いる．

HCl は $E_{\mathrm{rot}} = (\hbar^2/2I_1)J(J+1)$

NH_3 は対称こまであるから，$E_{\mathrm{rot}} = (\hbar^2/2I_1)J(J+1) + \hbar^2(1/2I_3 - 1/2I_1)K^2$

CH_4 は球対称こまであるから，$E_{\mathrm{rot}} = (\hbar^2/2I)J(J+1)$

40.　（i）$Q_i = x_i\sqrt{\mu_i}$，$\lambda_i = k_i/\mu_i$ とおくと，次の標準形になる．

$$E = \sum_i\left[\frac{1}{2}\dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2}\lambda_iQ_i^2\right],\quad \nu_i = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda_i}$$

（ii）$x = x_1\sqrt{\mu_1}$, $y = x_2\sqrt{\mu_2}$, $a = k_1/\mu_1$, $b = k_2/\mu_2$, $h = k_3/2\sqrt{\mu_1\mu_2}$ とすると，

$$E = \frac{1}{2}[\dot{x}^2 + \dot{y}^2] + \frac{1}{2}[ax^2 + 2hxy + by^2].$$

ここで，直交変換 $\begin{pmatrix} x = X\cos\theta - Y\sin\theta \\ y = X\sin\theta + Y\cos\theta \end{pmatrix}$ を用いると，次の形になる．

$$E = \frac{1}{2}[\dot{X}^2 + \dot{Y}^2] + \frac{1}{2}[AX^2 + BY^2]$$

任意の直交変換について，$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 = \dot{X}^2 + \dot{Y}^2$ になる．一方，$ax^2 + 2hxy + by^2$ に上の変換式を代入すると，XY に比例する項が出てくるが，これが 0 になるための条件として，次式が得られる．$\cot 2\theta = (a-b)/2h$．上の変換の逆変換に，この式を満たす θ を入れると，新しい座標 X，Y が決まる．A および B については，$A + B = a + b$，$AB = ab - h^2$ となるので，A，B を 2 根とする次の 2 次方程式を解けばよい．

$$\lambda^2 - (a+b)\lambda + (ab - h^2) = 0$$

［注：A, B として，2 正根が得られるためには，$a + b > 0$，$ab - h^2 > 0$ が必要．$k_3^2 < 4k_1k_2$ ならば，$ab - h^2 < 0$ となり，1 根正，1 根負となるから，基準振動の一つは純虚数の振動数をもつ．］$h \neq 0$ より，これは次の 2 実根をもつ．

$$\lambda = \frac{a + b \pm\sqrt{(a-b)^2 + 4h^2}}{2} = \frac{1}{2}\left\{(k_1/\mu_1) + (k_2/\mu_2) \pm\sqrt{(k_1/\mu_1 - k_2/\mu_2)^2 + k_3^2/\mu_1\mu_2}\right\}$$

基準振動の振動数 ν は，上の λ の値を，$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda}$ に代入すると得られる．

41.　式（3.134）の u と式（3.136）の T を，Lagrange の運動方程式

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{r}_i}\right) + \left(\frac{\partial u}{\partial r_i}\right) = 0$$

に代入し，Newton の運動方程式を導くと，次のようになる．

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{r}+\boldsymbol{G}^{-1}\ddot{\boldsymbol{r}} = 0\cdots(1)$$

次に，$\boldsymbol{L}$ 行列（要素 l_{ij}），対角行列 $\boldsymbol{\Lambda}$（対角要素 λ_i）を導入する．

$$r_i = l_{ij}\cos(2\pi\nu_j t+\alpha),\quad \lambda_j = (2\pi\nu_j)^2$$

これを用いると，式 (1) より，$[\boldsymbol{F}-\lambda_j\boldsymbol{G}^{-1}]l_{ij}=0$ が得られるが，さらに左から $\boldsymbol{G}$ をかけると，$[\boldsymbol{G}\boldsymbol{F}-\lambda_j\boldsymbol{1}]l_{ij}=0$（$\boldsymbol{1}$ は単位行列）．よって，

$$[\boldsymbol{G}\boldsymbol{F}-\boldsymbol{\Lambda}]\boldsymbol{L}=0$$

42. 各原子の質量を M_1, M_2, 原子間距離を R とし，R の平衡値からのずれ $\Delta R=r$ を内部座標として用いる．各原子のデカルト座標を (X_i, Y_i, Z_i) とし，その平衡値からのずれを (x_i, y_i, z_i) として，$\boldsymbol{r}=r$ と $\boldsymbol{x}=(x_1, y_1, \cdots, z_2)$ の関係，$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{x}$ を求める．$R^2=(X_1-X_2)^2+(Y_1-Y_2)^2+(Z_1-Z_2)^2$ であるから，両辺の微小変化を 1 次まで考慮すると，次式が得られる．

$$R\Delta R = (X_1-X_2)(x_1-x_2)+(Y_1-Y_2)(y_1-y_2)+(Z_1-Z_2)(z_1-z_2)$$

ここで，$R, X_1, X_2, \cdots, Z_2$ は平衡値とする．

これより，$\boldsymbol{B}=((X_1-X_2)/R, (Y_1-Y_2)/R, (Z_1-Z_2)/R, -(X_1-X_2)/R, -(Y_1-Y_2)/R, -(Z_1-Z_2)/R)$ となる．$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{M}^{-1}\boldsymbol{B}^t$ を用いて，$\boldsymbol{G}$ を求めるが，$\boldsymbol{M}^{-1}$ 行列の対角成分は順に，$M_1^{-1}, M_1^{-1}, M_1^{-1}, M_2^{-1}, M_2^{-1}, M_2^{-1}$ となるから，次式が得られる．

$$\boldsymbol{G} = M_1^{-1}+M_2^{-1}$$

これは換算質量 μ の逆数に等しい．一方 $\boldsymbol{F}$ は，この場合一成分しかなく，$\partial^2u/\partial r^2=k$ に等しいとしてよい．以上より，

$$\boldsymbol{G}\boldsymbol{F}=\mu^{-1}k$$

1 次元だから，$\boldsymbol{G}\boldsymbol{F}\boldsymbol{L}=\mu^{-1}kl=\boldsymbol{L}\boldsymbol{\Lambda}=l\lambda$　よって，$\lambda=k/\mu$．$\nu=(1/2\pi)\sqrt{\lambda}$ であるから，$\nu=(1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$．

［コメント：当り前の結果を得るのにわざわざ遠回りをしたことになるが，多原子分子の分子振動を求めるときには，非常に有力な方法となる．上の例からわかるように，$\boldsymbol{B}$ 行列を求めて $\boldsymbol{G}$ 行列を定めるところが重要なポイントとなる．］

43. 1 au＝627.51 kcal/mol

$(-56.225)\times2-(-108.997-1.134\times3)=-0.051$ au＝-32.0 kcal/mol

44. 1 au＝27.2114 eV を用いて，軌道エネルギーの −1 倍を eV 単位に直す．$(1b_1)=13.78$ eV, $(3a_1)=15.83$ eV, $(1b_2)=19.46$ eV, $(2a_1)=36.73$ eV, $(1a_1)=559.49$ eV．やや大き目だが，ほぼ 10% 以内で実測値と一致する

45. （双極子モーメントの原子単位：au）＝8.47836×10^{-30} C m＝2.542 D を用いて，計算値を D（デバイ）単位に直す．HF (1.94/D)，H_2O (1.99/D)，NH_3 (1.66/D)．ほぼ 10% 程度，実測値よりも大き目になっている．

［☆☆☆］

46. (i)　φ_1 は Gauss 関数である．Gauss 関数を含む積分は次の公式に帰着する．

$$\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2} = \frac{1\cdot3\cdot5\cdot\cdots\cdot(2n-1)}{2^{n+1}\ a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad (1)$$

φ_1 は極座標の角度 θ, φ に依存しないため，水素原子の $\hat{H}$ から，角度に依存する部分を省いても，エネルギー期待値 $\varepsilon=\int\varphi_1{}^*\hat{H}\varphi_1 dq/\int|\varphi_1|^2 dq$ は変化しない．そこで，$\hat{H}$ の代りに次の $\hat{H}_r$ を用いる．$\hat{H}_r=-(\hbar^2/2\mu r^2)\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2\dfrac{\partial}{\partial r}\right)-e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$．
$\int\varphi_1{}^*\hat{H}\varphi_1 dq=\int\varphi_1{}^*\hat{H}_r\varphi_1 dq=4\pi A^2\int_0^\infty\{(3\alpha\hbar^2/\mu)\,r^2-(2\alpha^2\hbar^2/\mu)\,r^4-(e^2/4\pi\epsilon_0)\,r\}e^{-2\alpha r^2}dr$．$\int\varphi_1{}^*\varphi_1 dq=4\pi A^2\int_0^\infty r^2e^{-2\alpha r^2}dr$

積分公式 (1) を用いると，$\varepsilon[\alpha]=(3\alpha\hbar^2/2\mu)-(e^2/2\pi\epsilon_0)\sqrt{2\alpha/\pi}$．$\partial\varepsilon/\partial\alpha=0$ となるように α を定めると，$\alpha=(8/9\pi)\,a_0{}^{-2}$．$a_0=\epsilon_0 h^2/(\pi\mu e^2)$．最小のエネルギー期待値は，$\varepsilon_{\min}=-\mu e^4/(3\pi\epsilon_0{}^2h^2)=(8/3\pi)\,E_1$．すなわち，水素原子の正確な基底状態のエネルギー $E_1=-\mu e^4/(8\epsilon_0{}^2h^2)$ の $(8/3\pi)=0.8488$ 倍の値が得られた．

(ii)　ヒント：φ_2 は正確な解の 1s 関数と同じ型であるため，$\alpha=a_0{}^{-1}$ が最適で $\varepsilon[a_0{}^{-1}]=E_1$ となる．積分には，次の公式を用いる．

$$\int_0^\infty e^{-ax}x^n dx = \Gamma(n+1)/a^{n+1} = n!/a^{n+1}$$

47.　χ_i を規格化すると，$\chi_i=(2\alpha_i/\pi)^{3/4}\exp(-\alpha_i r^2)$．$\alpha_1, \alpha_2$ をひとまず固定し，Ritz の変分法により，2 根 $\varepsilon_1(\alpha_1,\alpha_2)\leqq\varepsilon_2(\alpha_1,\alpha_2)$ を求める．$S_{ij}=\int\chi_i{}^*\chi_j dq$, $H_{ij}=\int\chi_i{}^*\hat{H}\chi_j dq$ をそれぞれ計算すると，$S_{ij}=(\alpha_i\alpha_j)^{3/4}2^{3/2}(\alpha_i+\alpha_j)^{-3/2}$, $H_{ij}=(3\hbar^2/4\mu)(\alpha_i+\alpha_j)-(2e^2/4\pi\epsilon_0)\sqrt{(\alpha_i+\alpha_j)/\pi}$．ここで，$S_{11}=S_{22}=1$ であり，$S_{12}=S_{21}=S$, $H_{11}=h_1$, $H_{22}=h_2$, $H_{12}=H_{21}=\beta$ とおいて，永年方程式を解くと，小さい方の根として，次の ε_1 が得られる．

$$\varepsilon_1 = \frac{h_1+h_2-2\beta S-\sqrt{(h_1+h_2-2\beta S)^2-4(1-S)^2(h_1h_2-\beta^2)}}{1-S^2}$$

次にこの $\varepsilon_1(\alpha_1,\alpha_2)$ が最小になるように，α_1, α_2 を定める．［解析的にこれを行うのはかなり複雑である．パソコンや電卓を利用するとよい．努力の成果として，次のような解が得られる．］

$$\alpha_1 = 0.201527\,a_0{}^{-2},\quad \alpha_2 = 1.33248\,a_0{}^{-2},\quad a_0 = \epsilon_0 h^2/(\pi\mu e^2)$$
$$\varepsilon_1 = -0.9716\,E_1,\quad E_1 = -\mu e^4/(8\epsilon_0{}^2h^2)$$

また，φ の規格化条件および Ritz の変分法の係数 c_i に関する連立方程式より，$c_1=0.82123$, $c_2=0.27441$ が得られる．

48.　問 23 と同様だが，エネルギー期待値を求めるための行列式の展開項の計算がめんどうである．次の点 (i)〜(iii) に注意して計算を進める．

(i)　積分中の積分変数の番号を組み換えても積分値は不変．

(ii)　一つの行列式波動関数において，変数の組換えを行うと，互換の回数の偶奇に応じて，行列式の値の符号の正負が交替する．

(iii)　変数（電子座標）の番号付の組換えに対し，$\hat{H}$ は不変．

$\varepsilon=\int|\psi_1\cdots\psi_n|^*\hat{H}|\psi_1\cdots\psi_n|dq$ の $|\psi_1\cdots\psi_n|$ を展開すると，$n!$ 個の項の和の形になる．

$$|\psi_1\cdots\psi_n| = (n!)^{-1/2}\sum_P(-1)^P\psi_{p_1}(1)\psi_{p_2}(2)\cdots\psi_{p_n}(n) \qquad (1)$$

ここで P は $(1,\cdots,n)$ の相異なる順列組合せ $(p_1, p_2, \cdots p_n)$ を代表する文字であり，$\sum_P$ はすべての組合せについて和をとることを意味する．また，$(-1)^P$ の P は各 $(p_1, p_2, \cdots, p_n)$ について，$(1, 2, \cdots, n)$ から何回の互換で得られる組合せであるかを示す互換の回数を示すものとし，偶数回ならば $(-1)^P=1$，奇数回ならば $(-1)^P=-1$ となる．(1) の展開の第1項は，$p_i=i$，すなわち，順序をまったく入換えない場合に相当する．(1) を用いると ε は次のようになる．

$$\varepsilon = (n!)^{-1/2}\sum_P(-1)^P\int|\psi_1(1)\cdots\psi_n(n)|^*\hat{H}\psi_{p_1}(1)\psi_{p_2}(2)\cdots\psi_{p_n}(n)\,dq \qquad (2)$$

ここで和の各項の積分変数を $(1,\cdots,n)$ から $(p_1,\cdots,p_n)$ に付変えると，各項の積分は次の形になる．

$$\begin{aligned}\int\cdots dq &= \int|\psi_1(p_1)\psi_2(p_2)\cdots\psi_n(p_n)|^*\hat{H}\psi_{p_1}(p_1)\psi_{p_2}(p_2)\cdots\psi_{p_n}(p_n)\,dq\\ &= \int(-1)^P|\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n)|^*\hat{H}\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n)\,dq\end{aligned}$$

ここで1行目から2行目へは，単に被積分関数を入換え可能な範囲で移動させただけであるため，$\hat{H}$ より右の部分は符号も変化しない．行列式の部分は，変数の順序を $(p_1,\cdots,p_n)$ から $(1,\cdots,n)$ に戻すが，これは $(1,\cdots,n)$ から $(p_1,\cdots,p_n)$ への順序の入換えと同じ回数の互換となるため，因子 $(-1)^P$ が現われる．式 (2) においては，$(-1)^P\times(-1)^P=1$ となり，また，各項の積分が第1項の場合とすべて同等になるから，和の代りに $n!$ が出てきて，ε は次式のように表わされる．

$$\varepsilon = (n!)^{1/2}\int|\psi_1(1)\cdots\psi_n(n)|^*\hat{H}\psi_1(1)\cdots\psi_n(n)\,dq$$

ここで，行列式を展開すると，次式が得られる．

$$\varepsilon = \sum_P(-1)^P\int\psi_{p_1}{}^*(1)\cdots\psi_{p_n}{}^*(n)\hat{H}\psi_1(1)\cdots\psi_n(n)\,dq$$

次に，$\hat{H}=\sum_{i=1}^{n}\hat{h}(i)+\sum_{i>j}^{n}\hat{g}(i,j)$ を用い，一電子演算子 $\hat{h}$ を含む部分と二電子演算子 $\hat{g}(i,j)$ を含む部分を別々に取り扱う．

$$\mathrm{I} = (-1)^P\int\psi_{p_1}{}^*(1)\cdots\psi_{p_n}{}^*(n)\,\hat{h}(i)\,\psi_1(1)\cdots\psi_n(n)\,dq$$

$$\mathrm{II} = (-1)^P\int\psi_{p_1}{}^*(1)\cdots\psi_{p_n}{}^*(n)\,\hat{g}(i,j)\,\psi_1(1)\cdots\psi_n(n)\,dq$$

$\{\psi_i\}$ の規格直交性を用いると，Iの積分はすべて $p_i=i$ でない限り消える．

$$\mathrm{I} = (h)_i\delta_{p_11}\cdots\delta_{p_nn}, \quad (h)_i = \int\psi_i{}^*(i)\,\hat{h}(i)\,\psi_i(i)\,dq_i$$

IIの型の積分は，すべて $p_i=i$ である場合（J 型）と，i と j が交換しているほかはすべて $p_k=k$ である場合（K 型）の2通り以外は消える．J 型では $(-1)^P=1$，K 型では $(-1)^P=-1$ となる．

$$\mathrm{II}(J) = (J)_{ij}\delta_{p_11}\cdots\delta_{p_nn}, \quad (J)_{ij}=\int\psi_i{}^*(i)\psi_j{}^*(j)\,\hat{g}(i,j)\,\psi_i(i)\psi_j(j)\,dq_idq_j$$

$$\mathrm{II}(K) = -(K)_{ij}\{\delta_{p_11}\cdots\delta_{p_nn}\ (i \text{ と } j \text{ を除く})\}\,\delta_{p_ij}\delta_{p_ji}$$

$$(K)_{ij} = \int \phi_i^*(i)\phi_j^*(j)\hat{g}(i,j)\phi_j(i)\phi_i(j)\,dq_i dq_j$$

$(J)_{ii}=(K_{ii})$ となることに注意して，以上をまとめると次式が導かれる．

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{n}(h)_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\{(J)_{ij} - (K)_{ij}\}$$

これから先，Lagrange の未定係数法により，Hartree-Fock 方程式が導かれる．以下の取扱いは，問 23 の場合と同じである．

49.　問 25（ i ）の結果を用い，展開式 $\phi_i=\sum_p C_{pi}\chi_p$ を使うと次式が得られる．

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 2\sum_i h_i + \sum_{i,j}(2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= 2\sum_i \sum_{p,q} C_{pi}C_{qi}H_{pq} + \sum_{i,j}\sum_{p,q}\sum_{r,s} C_{pi}^* C_{qi} C_{rj}^* C_{sj}\{2\langle pr|qs\rangle - \langle pr|sq\rangle\}\end{aligned}$$

ここで $H_{pq}=\int \chi_p^* \hat{h}\chi_q d\boldsymbol{r}$,

$$\langle pr|qs\rangle = \int \chi_p^*(1)\chi_r^*(2)\hat{g}(1,2)\chi_q(1)\chi_s(2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2.$$

$\{\phi_i\}$ の規格直交性を仮定すると，$\int \phi_i^*\phi_j d\boldsymbol{r} = \sum_{p,q} C_{pi}^* C_{qj} S_{pq} = \delta_{ij}$．ここで，$S_{pq} = \int \chi_p^*\chi_q d\boldsymbol{r}$．規格直交条件を考慮して ε を極小に導くために，次の関数 G を導入し，Lagrange の未定係数法を適用して，$\partial G/\partial C_{pi}=0$, $\partial G/\partial C_{pi}^*=0$ となるようにする．

$$G = \varepsilon - 2\sum_{i,j}\epsilon_{ji}\{\int \phi_i^*\phi_j d\boldsymbol{r} - \delta_{ij}\}$$

［ここで G 中の因子 2 は，同一のオービタルがスピン軌道に 2 度用いられることを考慮し，ϵ が軌道エネルギーに相当するようにするために入れたもので，これを省いて進めて，あとで ϵ を $\frac{1}{2}$ 倍に定義し直しても良い．］

$$\begin{aligned}\partial G/\partial C_{pi}^* &= 2\sum_q C_{qi}H_{pq} + \sum_j\sum_q\sum_{r,s}\{4C_{qi}C_{rj}^*C_{sj}\langle pr|qs\rangle \\ &\quad - 2C_{sj}C_{rj}^*C_{qi}\langle pr|sq\rangle\} - 2\sum_j \epsilon_{ji}\sum_q C_{qi}S_{pq} = 0 \qquad (1)\end{aligned}$$

ここで密度行列 $P_{rs}=\sum_j 2C_{rj}^*C_{sj}$ を導入し，次式により Fock 行列を定義する．

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_{r,s}P_{rs}\{\langle pr|qs\rangle - \frac{1}{2}\langle pr|sq\rangle\}$$

さらに，F_{pq}, C_{qi}, S_{pq}, ϵ_{ij} をそれぞれ要素とする行列を，$\boldsymbol{F}$, $\boldsymbol{C}$, $\boldsymbol{S}$, $\boldsymbol{\epsilon}$ と書くと，式 (1) より，次式が得られる．

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{SC\epsilon} \qquad (2)$$

ここでユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ を用いて，$\boldsymbol{C}'=\boldsymbol{CU}$, $\boldsymbol{\epsilon}'=\boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{\epsilon U}$ を作ると，

$$\boldsymbol{FC}' = \boldsymbol{SC}'\boldsymbol{\epsilon}' \quad [\boldsymbol{UU}^\dagger = \boldsymbol{1}\ (\text{単位行列})\ \text{を用いる．}]$$

と書けるが，$\boldsymbol{\epsilon}$ は Hermite 行列であるため，$\boldsymbol{U}$ を適当に選べば，ユニタリ変換の性質より，$\boldsymbol{\epsilon}'$ を対角形に導くことができる．その対角要素を ϵ_i として，この $\boldsymbol{\epsilon}'$ を改めて $\boldsymbol{\epsilon}$ と書き，$\boldsymbol{C}'$ を $\boldsymbol{C}$ と書き改めると，ふたたび式 (2) の形になる．これを対角要素の成分 ϵ_i に注目して書くと，次式が与えられる．

$$\sum_q (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq})C_{qi} = 0$$

50.　ヒント：前問と同様に，問 25（ i ）の結果から出発し，$\phi_i=\sum_p C_{pi}\chi_p$ を用いて

エネルギー期待値 ε を計算し，密度行列 $P_{rs}=2\sum_{i=1}^{n}C_{ri}{}^{*}C_{si}$ を用いると，（i）が得られる．前問と同様に Fock 行列 $F_{pq}=H_{pq}+\sum_{p,q}\{\langle pr|qs\rangle-\frac{1}{2}\langle pr|sq\rangle\}$ を導入すると，（ii）が得られる．（iii）は問 24 の（ii）から出発して，（i）と同様に計算すればよい．

［コメント：本問および他の問においても，$\hat{H}=\sum_{i}\hat{h}(i)+\sum_{i>j}\hat{g}(i,j)$ を前提にして議論が進められている．断熱近似の $\hat{H}_{\mathrm{e}}=\sum_{i}\hat{h}(i)+\sum_{i>j}\hat{g}(i,j)+U_{\mathrm{N}}$（式（3.159））を用いる場合には，核間反発エネルギー項 U_{N} が含まれるが，これは電子座標に関する積分において定数となるため，エネルギー期待値にもそのまま U_{N} として追加されるだけである．］

51. （i）互いに直交する 4 種のスピン軌道 $\psi_1\sim\psi_4$ を用いて，電子配置関数 $\{\Phi_n\}$ を組み立てる．

$$\psi_1=\phi_{1s}\alpha,\quad \psi_2=\phi_{1s}\beta,\quad \psi_3=\phi_{2s}\alpha,\quad \psi_4=\phi_{2s}\beta$$

$(1s)^2$ より，基底電子配置の関数 Φ_g が得られる．$\Phi_g=|\psi_1\psi_2|$．

$(1s)^1(2s)^1$ からは，次の $\Phi_1\sim\Phi_4$ の 4 種の一電子励起電子配置が生じる．

$$\Phi_1=|\psi_1\psi_3|,\quad \Phi_2=|\psi_1\psi_4|,\quad \Phi_3=|\psi_2\psi_3|,\quad \Phi_4=|\psi_2\psi_4|$$

$(2s)^2$ は二電子励起配置であり，次の Φ_5 が生じる．$\Phi_5=|\psi_3\psi_4|$

（ii）$\int\psi_i{}^{*}\psi_j dq=\delta_{ij}$ を用いる．$\Phi_n=|\psi_i\psi_j|$, $\Phi_m=|\psi_k\psi_l|$ とする．2 章の問 43 より，$\int\Phi_n{}^{*}\Phi_m dq=\delta_{ik}\delta_{jl}-\delta_{il}\delta_{jk}$．（i）で与えられた $\{\Phi_n\}$ の場合，つねに，$\delta_{il}\delta_{jk}=0$．また，$n\neq m$ ならば $\delta_{ik}\delta_{jl}=0$ であり，$n=m$ ならば $\delta_{ik}\delta_{jl}=1$ である．したがって，$\int\Phi_n{}^{*}\Phi_m dq=\delta_{nm}$．

（iii）まず，$H_{nn}=\int\Phi_n{}^{*}\hat{H}\Phi_n dq$ を求める．$\Phi_n=|\psi_i\psi_j|$ とすると（問 21 参照），

$$H_{nn}=(h)_i+(h)_j+(J)_{ij}-(K)_{ij}\quad(i\neq j).$$

ここで，$(h)_i=\int\psi_i{}^{*}\hat{h}\psi_i dq$

$$(J)_{ij}=\int\psi_i{}^{*}(1)\psi_j{}^{*}(2)\hat{g}(1,2)\psi_i(1)\psi_j(2)dq_1dq_2$$
$$(K)_{ij}=\int\psi_i{}^{*}(1)\psi_j{}^{*}(2)\hat{g}(1,2)\psi_j(1)\psi_i(2)dq_1dq_2$$

さらに，スピン座標について積分を行う．ψ_i と ψ_j で，スピン関数が異なる場合は，$(K)_{ij}=0$ となる．

$$H_{gg}=2h_1+J_{11}$$
$$H_{11}=H_{44}=h_1+h_2+J_{12}-K_{12}$$
$$H_{22}=H_{33}=h_1+h_2+J_{12}$$
$$H_{55}=2h_2+J_{22}$$

ここで，h_i, J_{ij}, K_{ij} は空間座標のみを含む積分である．$\phi_{1s}=\phi_1$, $\phi_{2s}=\phi_2$ と略記すると，それぞれ次のように表わされる．

$$h_i=\int\phi_i{}^{*}\hat{h}\phi_i d\boldsymbol{r}$$
$$J_{ij}=\int\phi_i{}^{*}(1)\phi_j{}^{*}(2)\hat{g}(1,2)\phi_i(1)\phi_j(2)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$
$$K_{ij}=\int\phi_i{}^{*}(1)\phi_j{}^{*}(2)\hat{g}(1,2)\phi_j(1)\phi_i(2)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

次に，$H_{nm}=\int \Phi_n^* \hat{H} \Phi_m dq$ $(n \neq m)$ を求める．nm の組合せの一方が g(基底電子配置）で他方が 1～4(一電子励起配置）の場合には，SCF オービタルを用いているため Brillouin の定理により，$H_{nm}=0$ となる．これと同様のことは，g の代りに 5(二電子励起配置）を取り上げても成り立つ．よって，$H_{g1}=H_{g2}=H_{g3}=H_{g4}=0$，$H_{51}=H_{52}=H_{53}=H_{54}=0$，$nm$ の組合せが，(1, 2)，(1, 3)，(1, 4)，(2, 4)，(3, 4）の場合は，スピン関数の直交性から，$H_{nm}=0$ となる．結局，消えずに残るのは以下のものだけである．

$$H_{23}=H_{32}=-K_{12},\quad H_{g5}=H_{5g}=K_{12}$$

ここで $H_{g5}=\int \phi_1^*(1)\,\phi_1^*(2)\,\hat{g}\,(1,2)\,\phi_2(1)\,\phi_2(2)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$ は，形式的には K_{12} の表式と同じではないが，$\phi_1=\phi_{1s}$，$\phi_2=\phi_{2s}$ ともに実関数であるから K_{12} に等しい．以上の結果を，形式的に $\Phi_g=\Phi_6$ として，H_{nm} を 6 行 6 列の行列 $\boldsymbol{H}$ で表わすと，

$$\boldsymbol{H}=\begin{bmatrix} h_1+h_2+J_{12}-K_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & h_1+h_2+J_{12} & -K_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -K_{12} & h_1+h_2+J_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & h_1+h_2+J_{12}-K_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2h_2+J_{22} & K_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_{12} & 2h_1+J_{11} \end{bmatrix}.$$

(iv)　永年方程式 $|H_{nm}-ES_{nm}|=0$ を解く．この場合，(ii) より $S_{nm}=\delta_{nm}$．(iii) の H_{nm} を用い，付録 B 問 45 を参照すると，

$$(h_1+h_2+J_{12}-K_{12}-E)^2\begin{vmatrix} h_1+h_2+J_{12}-E & -K_{12} \\ -K_{12} & h_1+h_2+J_{12}-E \end{vmatrix}\begin{vmatrix} 2h_2+J_{22}-E & K_{12} \\ K_{12} & 2h_1+J_{11}-E \end{vmatrix}=0$$

この方程式の根 E_1～E_6 の大小を比べるために，各積分値の大小および符号について検討する．

(1)　$\phi_1=\phi_{1s}$ の方が $\phi_2=\phi_{2s}$ よりも核に近い分布をもつから，$h_1 \ll h_2$

(2)　$J_{ij}>0$，$K_{ij}>0$［後者については，C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951) 参照］

(3)　J_{ij}, K_{ij} は，$|h_2-h_1|$ に比して小さい．$[h_2 \gg h_1]$

以上に基づいて，E_1～E_6 をエネルギーの低い順に示す．

$$E_1=2h_1+J_{11}+\Delta-\sqrt{\Delta^2+K_{12}{}^2},\quad \Delta=h_2-h_1+(J_{22}-J_{11})/2$$
$$E_2=E_3=E_4=h_1+h_2+J_{12}-K_{12}$$
$$E_5=h_1+h_2+J_{12}+K_{12}$$
$$E_6=2h_1+J_{11}+\Delta+\sqrt{\Delta^2+K_{12}{}^2}$$

E_1 は He の基底状態 1^1S の真のエネルギー $E^\circ(1^1\mathrm{S})$ の近似値を与え，基底電子配置のエネルギー $H_{gg}=2h_1+J_{11}$ よりも小さい．なぜならば，

$$E_1-H_{gg}=\Delta-\sqrt{\Delta^2+K_{12}{}^2} \fallingdotseq \Delta-\Delta\{1+K_{12}{}^2/(2\Delta^2)\}=-K_{12}{}^2/(2\Delta)<0.$$

電子相関エネルギー E_c は，基底状態の正しいエネルギー E° と Hartree-Fock

法の基底電子配置のエネルギー $E_g=H_{gg}$ との差であるから，次式が成り立つ．

$$E_c = E^\circ - E_g < E_1 - H_{gg} < 0,\quad E^\circ < E_1 < E_g = H_{gg}$$

よって，E_1 は $E_g=H_{gg}$ よりも真の値 E° に近く，基底電子配置と二電子励起配置の相互作用を取り入れることによって，$E_c'=\Delta-\sqrt{\Delta^2+K_{12}^2}\fallingdotseq -K_{12}^2/(2\Delta)$ だけ改良されている．E_c' は，この計算による電子相関のエネルギー補正である．

$E_2=E_3=E_4$ は三重項励起状態 2^3S に相当する．基底状態 1^1S とのエネルギー差，すなわち，励起エネルギーを求めると，

$$\Delta E(2^3\mathrm{S}, 1^1\mathrm{S}) = E_2 - E_1 = h_2 - h_1 + J_{12} - J_{11} - K_{12} - \Delta + \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}$$

ここで軌道エネルギーは，$\epsilon_{1s}=h_1+J_{11}$, $\epsilon_{2s}=h_2+2J_{12}-K_{12}$ と表わされることを用いると，

$$\Delta E(2^3\mathrm{S}, 1^1\mathrm{S}) = \epsilon_{2s} - \epsilon_{1s} - J_{12} - \Delta + \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2} < \epsilon_{2s} - \epsilon_{1s}$$

すなわち，He の最低励起エネルギーは，軌道エネルギーの差よりも小さい．

E_5 は一重項励起状態 2^1S に相当し，2^3S の三重項励起状態よりも $2K_{12}$ だけエネルギーが高く，それだけ励起エネルギーも大きい．

$$\Delta E(2^1\mathrm{S}, 1^1\mathrm{S}) = \Delta E(2^3\mathrm{S}, 1^1\mathrm{S}) + 2K_{12}\quad \text{[Hund の規則参照]}$$

E_6 は二電子励起状態に相当する高い励起状態である．高い励起状態の記述には，さらに，$(2\mathrm{p})^2$ 等の電子配置も含める取扱いが必要である．

次に波動関数 $\Psi_j=\sum_n C_{nj}\Phi_n$ を求める．Ψ_1（基底状態）は，E_1 を次式に代入し，

$$\{(2h_1+J_{11})-E\}C_g + K_{12}C_5 = 0,$$

Ψ_1 の規格化条件，$\int \Psi_1^* \Psi_1 dq = C_{g1}^2 + C_{51}^2 = 1$，より求められる．$\Delta \gg K$ に注意すると，次式が得られる．

$$\Psi_1 \fallingdotseq \Phi_g + \{(\Delta - \sqrt{\Delta^2+K_{12}^2})/K_{12}\}\Phi_5 \fallingdotseq \Phi_g - (K_{12}/2\Delta)\Phi_5$$

Ψ_6（二電子励起状態）についても，同様にして次式が得られる．

$$\Psi_6 \fallingdotseq \Phi_5 - \{(\Delta - \sqrt{\Delta^2+K_{12}^2}/K_{12}\}\Phi_g \fallingdotseq \Phi_5 + (K_{12}/2\Delta)\Phi_g$$

一電子励起状態の波動関数については，先に結果を示す．

三重項励起状態
$$\begin{cases} \Psi_2 = \Phi_1 = |\phi_{1s}\phi_{2s}|\cdot\alpha(1)\alpha(2) \\ \Psi_3 = \Phi_4 = |\phi_{1s}\phi_{2s}|\cdot\beta(1)\beta(2) \\ \Psi_4 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2+\Phi_3) = |\phi_{1s}\phi_{2s}|\cdot\dfrac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\} \end{cases}$$

一重項励起状態 $\Psi_5=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2-\Phi_3)=|\phi_{1s}\phi_{2s}|\cdot\dfrac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\}$

E_2, E_3 は $(h_1+h_2+J_{12}-K_{12}-E)^2$ の 2 根であり，これは，Φ_1, Φ_4 にそのまま対応するから，$\Psi_2=\Phi_1$, $\Psi_3=\Phi_4$．

一方，Φ_2, Φ_3 が関係する 2 次方程式には次式が対応する．

$$\begin{pmatrix} h_1+h_2+J_{12}-E & -K_{12} \\ -K_{12} & h_1+h_2+J_{12}-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0$$

これに E_4 を代入し，規格化条件を使うと，$C_{24}=C_{34}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$ となり，Ψ_4 が得られ

る．また，同様に E_5 からは，$C_{25}=-C_{35}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$ となり，Ψ_5 が求められる．

［コメント：2章問63で見たように，二電子のスピン関数，$\alpha\alpha$，$\beta\beta$，$\dfrac{\alpha\beta+\beta\alpha}{\sqrt{2}}$ は $\hat{S}^2$ の $S=1$（三重項）の固有関数であり，$\dfrac{\alpha\beta-\beta\alpha}{\sqrt{2}}$ は $S=0$（一重項）の固有関数である．上の例では，$S=1$ と $S=0$ に対応する状態のエネルギーが異なるため，配置間相互作用法（CI法）の利用により，自動的に $\hat{S}^2$ の固有関数が求められた．］

52. 電子配置関数 Φ_g（基底電子配置），$\Phi_1\sim\Phi_4$（一電子励起配置），Φ_5（二電子励起配置）は前問と同じで，各々，本問の $\hat{H}_0$ の固有関数であり（問24（iii）参照），$E_n{}^\circ=\int\Phi_n{}^*\hat{H}_0\Phi_n dq=\sum_i\epsilon_i$ となる．そこで，Φ_n を無摂動波動関数として，摂動法の公式（問29（i）参照）を用いる．

$$E^{(2)}=H_{gg}+\sum_{n(n\neq g)}\frac{H_{gn}H_{ng}}{E_g-E_n}$$

これは，基底状態のエネルギーについて，摂動の2次までのエネルギーを与える．$H_{nm}=\int\Phi_n{}^*\hat{H}\Phi_m dq$ は，前問で扱った配置間相互作用の行列要素に等しい．Brillouinの定理より，Φ_g と $\Phi_1\sim\Phi_4$ との行列要素 $H_{g1}\sim H_{g4}$ はすべて消えるから，摂動の2次補正に，$(1s)^1$ $(2s)^1$ の電子配置は寄与しない．本問では，$(2s)^2$ の配置 Φ_5 の寄与のみ求めればよい．前問より，

$$H_{gg}=2h_1+J_{11}=E_g,\quad H_{g5}=K_{12}$$

また，$E_g{}^\circ=2\epsilon_{1s}$, $E_5{}^\circ=2\epsilon_{2s}$ となるから，$E^{(2)}$ は次のようになる．

$$E^{(2)}=E_g-K_{12}{}^2/\{2(\epsilon_{2s}-\epsilon_{1s})\}$$

［コメント：E_g に加えられた補正項（電子相関のエネルギー補正）は負であり，基底状態のエネルギーは2次摂動の効果で改良される．前問の結果と比較せよ．］

53.（i）f 重に縮重した固有値に属す線型独立な固有関数 $\{\Psi_i{}^\circ\}$ は f 個ある．これと同じ固有値に属す任意の固有関数は，最初の f 個の固有関数と一般に線型従属の関係にあり，f 個の関数の線型結合で表わされる．縮重が解けた状態の波動関数 Ψ_n の無摂動（$\lambda\to0$）状態の極限を考えると，これは，$\Psi_1{}^\circ\sim\Psi_f{}^\circ$ と同じ固有値に属し，線型従属の関係にはなるが，どれか一つに一致するとは限らない．よって，$\lim_{\lambda\to0}\Psi_n=\sum_{j=1}^{f}c_{jn}{}^\circ\Psi_j{}^\circ$ と書かなければならない．ここで，右辺の和に，他の固有値の固有関数が混じることはない．もしも混じると，同じ固有値の固有関数とはなり得ないからである．

（ii）$\Psi_1{}^\circ\sim\Psi_f{}^\circ$ は互いに直交するとは限らないが，線型結合によって組み換えて，互いに直交するようにできる（たとえば，線型代数におけるSchmidtの直交化法，付録B問44参照）．このようにしても，同じ固有値に属し，互いに線型独

立な固有関数であることには変りない．（i）の結果を用い，$\lambda\to 0$ の極限で規格化条件を考えると，

$$\lim_{\lambda\to 0}\int \Psi_n{}^*\Psi_n dq = \sum_{i=1}^{f}\sum_{j=1}^{f} c_{in}{}^{\circ *} c_{jn}{}^{\circ}\int \Psi_i{}^{\circ *}\Psi_j{}^{\circ} dq = \sum_{i,j}^{f} c_{in}{}^{\circ *} c_{jn}{}^{\circ}\delta_{ij} = \sum_{j=1}^{f}|c_{jn}{}^{\circ}|^2 = 1.$$

54. （i） Hermite 多項式 $H(t)$ の漸化式 $H_{n+1}=2tH_n+2nH_{n-1}$ を用いると（$t=\alpha x$ である），$\langle n'|x|n\rangle = a\langle n'|n+1\rangle + b\langle n'|n-1\rangle$ の形になる．$n'=n\pm 1$ でなければ，調和振動子の波動関数の規格直交性より，右辺は 0 になる．よって，$\Delta n=\pm 1$ のみ許容．上の式の係数 a, b は，Hermite 多項式の定義を用いて計算すると，次のようになる．

$$a = (1/2\pi)\sqrt{(n+1)h/(2m\nu)},\quad b = (1/2\pi)\sqrt{nh/(2m\nu)}$$

（ii） $\langle n-1|x|n\rangle = b = (1/2\pi)\sqrt{(nh/(2m\nu)}$

（iii） $f_{n+1,n}=n+1, f_{n-1,n}=-n, f_{n'n}(n'\neq n\pm 1)=0$，よって，$\sum_{n'=0}^{\infty} f_{n'n}=n+1-n=1$

55. 式 (3.117) の $M(R)$ を，式 (3.116) の $u(R)$ として用いる．

$$E_{\text{rot,vib}} = (v+\frac{1}{2})h\nu + J(J+1)(\hbar^2/2I) - (v+\frac{1}{2})^2 x_e h\nu - D_c J^2(J+1)^2 - \alpha(v+\frac{1}{2})J(J+1)$$

ここで $x_e = h\nu/(4D_e),\ \nu = (1/2\pi a)\sqrt{2D_e/\mu}$

$$D_c = h^4/(128\pi^6\mu^3\nu^2c^2R_e{}^6)$$

$$\alpha = \{3h^3\nu/(16\pi^2\mu R_e{}^2 D_e)\}(a/R_e - a^2/R_e{}^2)$$

56. （i） 直線型分子 ABC において，質量 M_A, M_B, M_C がこの順に，x 軸の正の方向を向いて並んでいるものとする．各原子の平衡点からのずれを，それぞれ x_A, x_B, x_C で表わす．内部座標は AB の距離のずれを r_1，BC の距離のずれを r_2 とし，結合が伸びるとき r_i の値が正になるようにする．

$$r_1 = x_B - x_A,\quad r_2 = x_C - x_B$$

これより，容易に $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{Bx}$ の関係を定める $\boldsymbol{B}$ 行列が求まる．

$$\boldsymbol{r} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_B - x_A \\ x_C - x_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_A \\ x_B \\ x_C \end{pmatrix} = \boldsymbol{Bx}$$

よって，次のように $\boldsymbol{G}$ 行列が求められる．

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{BM}^{-1}\boldsymbol{B}^t = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} M_A{}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & M_B{}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & M_C{}^{-1} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} M_A{}^{-1} + M_B{}^{-1} & -M_B{}^{-1} \\ -M_B{}^{-1} & M_B{}^{-1} + M_C{}^{-1} \end{pmatrix}$$

$\boldsymbol{F}$ は一般に対称行列（$f_{ij}=f_{ji}$）であるから，$f_{11}=k_A, f_{12}=f_{21}=k_B, f_{22}=k_C$ とおく．

$$GF = \begin{pmatrix} \dfrac{k_A}{M_A}+\dfrac{k_A}{M_B}-\dfrac{k_B}{M_B} & -\dfrac{k_A}{M_B}+\dfrac{k_B}{M_B}+\dfrac{k_B}{M_C} \\ \dfrac{k_B}{M_A}+\dfrac{k_B}{M_B}-\dfrac{k_C}{M_B} & -\dfrac{k_B}{M_B}+\dfrac{k_C}{M_B}+\dfrac{k_C}{M_C} \end{pmatrix}$$

（ii）　両端の A と C が等価であるから，$k_A=k_C=k$, $M_A=M_C=M$ とおく．

$$GF = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \text{の形になり，} \alpha=\frac{k}{M}+\frac{k-k_B}{M_B},\quad \beta=\frac{k_B}{M}-\frac{k-k_B}{M_B}.$$

この場合 $\boldsymbol{GF}$ は実対称行列になっているから，$\boldsymbol{GFL} = \boldsymbol{\Lambda L}$ を満たす対角行列 $\boldsymbol{\Lambda}$ と行列 $\boldsymbol{L}$ を求める問題は，永年方程式 $|\boldsymbol{GF}-\lambda \boldsymbol{1}| = 0$ を解く問題に帰着する．

$$\begin{vmatrix} \alpha-\lambda & \beta \\ \beta & \alpha-\lambda \end{vmatrix} = (\alpha-\lambda)^2-\beta^2 = (\alpha-\lambda+\beta)(\alpha-\lambda-\beta) = 0,\quad \lambda = \alpha\pm\beta$$

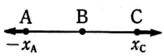
$\lambda_1=\alpha+\beta$ に対し，$(\alpha-\lambda_1)l_{11}+\beta l_{21}=0$, $l_{11}=l_{21}=a$ とおく．
$\lambda_2=\alpha-\beta$ に対し，$\beta l_{12}+(\alpha-\lambda_2)l_{22}=0$, $-l_{12}=l_{22}=b$ とおく．

基準座標を $\boldsymbol{Q}=\begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix}$ とすると，$\boldsymbol{L}=\begin{pmatrix} a & -b \\ a & a \end{pmatrix}$ との関係は，$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{LQ}$ であるから，逆に，$\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{L}^{-1}\boldsymbol{r}$ を解いて，q_1, q_2 を求める．$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{Bx}$ も用いると次の結果が得られる．

$$q_1 = (r_1+r_2)/2a = (x_C-x_A)/2a$$
$$q_2 = (r_2-r_1)/2b = (x_C+x_A-2x_B)/2b$$

それぞれの核（原子）の動きを図示すると次のようになる．

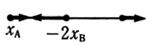
q_1（対称伸縮振動）



$\lambda_1 = \alpha+\beta$

$\nu_1 = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\alpha+\beta}$

q_2（逆対称伸縮振動）



$\lambda_2 = \alpha-\beta$

$\nu_2 = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\alpha-\beta}$

（iii）　$\alpha=4.8783\times10^{28}\ \mathrm{s^{-2}}$, $\beta=-3.3515\times10^{28}\ \mathrm{s^{-1}}$
$\lambda_1=1.5268\times10^{28}\ \mathrm{s^{-2}}$, $\nu_1 = \sqrt{\lambda_1}/2\pi=1.9666\times10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}=656\ \mathrm{cm^{-1}}$
$\lambda_2=8.2298\times10^{28}\ \mathrm{s^{-2}}$, $\nu_2=\sqrt{\lambda_2}/2\pi=4.5658\times10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}=1523\ \mathrm{cm^{-1}}$

［コメント：実測値と比較してみよ．たとえば，化学便覧（丸善）を参照せよ．また，逆対称伸縮振動の方が振動数が大きくなる理由を考えてみよ．］

57.　ヒント：データを用いて，O—H 原子間の Morse 関数の定数を定める．O_a—O_b 原子間距離 R を分子の種類によって定まるパラメータとみなし，O_a—H 原子間距離を r とすると，全体の断熱ポテンシャル $u(R, r)$ は次のように表わされる．

$$u(R, r) = D\{1-e^{-\alpha(r-r_0)}\}^2+D\{1-e^{-\alpha(R-r-r_0)}\}^2$$

$\alpha=2.23\times10^{10}\ \mathrm{m^{-1}}$ となる．このポテンシャル関数を種々の R の値に対してプロッ

トする．平衡点におけるO_a—H 距離および H—O_b 距離を R に対してプロットする．$R=\infty$ の u の値と比較して，結合エネルギーを R の関数として求める．平衡点での u の2次微分から力の定数を求め，分子振動の振動数の R 依存性を求める．［パソコンを利用すると，楽しめる．］

4章　分子——分子軌道論　解答・解説

［☆］

1. (a−5−ロ) (b−1−イ) (c−2−ハ)，**2.** ⑤，**3.** ①⑥（π 電子近似では $\beta<0$），**4.** ①④，**5.** ③④，**6.** ②⑤⑦，**7.** ③，**8.** (i) ④⑥ (ii) ②⑥ (iii) ③⑦，**9.** 6，**10.** (i) ③⑦ (ii) ⑥⑧ (iii) ④⑨⑩ (iv) ②⑤⑪，**11.** (i) ④⑤ (ii) ① (iii) ② (iv) ⑤ (v) ④，**12.** ③④⑦，**13.** ②③，**14.** ④，**15.** ③，**16.** ⑦，**17.** (i) ③ (ii) ④，**18.** ②③⑤，**19.** ②，**20.** (i) ① (ii) ③ (iii) ④ (iv) ② (v) 1 (vi) −1（s-s よりも p_π-p_π の方が少し小さい．原子間距離が0の値は，規格直交性による），**21.** ②⑤⑥⑨，**22.** ①③⑤⑦⑩，**23.** (1) 重なり（重なり積分または共鳴積分の絶対値）(2) 結合 (3) 反結合 (4) 小さい (5) 合う（一致する，そろう）(6) 増加（増）(7) 減少 (8) 長（大き），**24.** (1) ② (2) ⑤ (3) ⑥ (4) ⑤ (5) ⑥ (6) ⑧（2対1軌道間相互作用の原理．問6の内容とほぼ同じ．式よりも言葉で理解しておくとよい）．

［☆☆］

25. ヒント：σ 型，π 型，δ 型，重なりなしの4種に分類する．表 4.1 参照．

26. (i) $\phi=C_A\chi_A+C_B\chi_B$ を求める．

規格化条件　$C_A{}^2+2C_AC_BS+C_B{}^2=1$　①

係数の方程式
$$\left.\begin{aligned}(\alpha-\epsilon)C_A+(\beta-S\epsilon)C_B&=1\\(\beta-S\epsilon)C_A+(\alpha-\epsilon)C_B&=1\end{aligned}\right\}\qquad ②$$

永年方程式
$$\begin{vmatrix}\alpha-\epsilon & \beta-S\epsilon\\ \beta-S\epsilon & \alpha-\epsilon\end{vmatrix}=0\qquad ③$$

③の2根 $\epsilon_a=(\alpha-\beta)/(1-S)$, $\epsilon_b=(\alpha+\beta)/(1+S)$ のうち，β の公式
$$\beta=KS(\alpha_A+\alpha_B)/2=1.75\,S\alpha\qquad (K=1.75\ とする)\qquad ④$$
を用い，$1>S>0, \alpha<0$ を考慮すると，
$$\epsilon_a-\epsilon_b=-1.5\,S\alpha/(1-S^2)>0\qquad ⑤$$
となり，ϵ_b の方が小さいから，これに対応する軌道 ϕ_b に2個の電子が入る．ϵ_b を②に代入すると，$(C_A-C_B)(S\alpha-\beta)/(1+S)=0$．④より，$S\alpha\neq\beta$ であるから，$C_A=C_B$．これを①に代入することにより，$C_A=C_B=1/\sqrt{2(1+S)}$．ϵ_a に対応する軌道 ϕ_a についても同様にして，$C_A=-C_B=1/\sqrt{2(1-S)}$．よって，
$$\phi_b=(\chi_A+\chi_B)/\sqrt{2(1+S)},\quad \phi_a=(\chi_A-\chi_B)/\sqrt{2(1-S)}.$$

（ii）　$\phi_a : C_A^2+C_B^2=1/(1-S)>1$　$\phi_b : C_A^2+C_B^2=1/(1+S)<1$．よって ϕ_a の方が大きい．　理由（意味）：規格化条件より，$C_A^2+2C_AC_BS+C_B^2=1$．左辺第2項は，ϕ_a では逆位相の混合となるため負，ϕ_b では同位相の混合となるため正．［コメント：単純 Hückel 法では常に $\sum_q C_q^2=1$．一般の MO 法では，$\sum_q C_q^2>1$ ならば反結合性，$\sum_q C_q^2<1$ ならば結合性，$\sum_q C_q^2\cong 1$ ならば非結合性の軌道と考えてよい．］

（iii）　ヒント：$X=\pm\dfrac{R}{2}$ に各原子をおき，原子単位の x 座標上での 1s 軌道関数の値は，$\chi_A=\pi^{-\frac{1}{2}}e^{-(x-\rho/2)}$, $\chi_B=\pi^{-\frac{1}{2}}e^{-(x+\rho/2)}$ となることを用いる（この場合は $\rho=1.4$）（2章問34，問35参照）．

27.　（i）　$\rho_{AB}(\phi_b)=\chi_A\chi_B/2(1+S)>0$, $\rho_{AB}(\phi_a)=-\chi_A\chi_B/2(1-S)<0$

（ii）(iii)　ヒント：問26参照．［コメント：$2|\phi_b|^2-|\chi_A|^2-|\chi_B|^2$ を**差電子密度**といい，分子と独立した原子の場合との電子密度の差を表わす．］

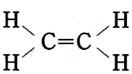
28.　永年方程式より，$(\alpha_A-\epsilon)(\alpha_B-\epsilon)-(\beta-\epsilon S)^2=0$．左辺を $f(\epsilon)$ とおくと，$1>S^2>0$ であるため，$f(\epsilon)$ は ϵ の下に凸な2次関数．$f(\alpha_A)=-(\beta-S\alpha_A)^2\leqq 0$, $f(\alpha_B)=-(\beta-S\alpha_B)^2\leqq 0$．ここで，公式 $\beta=(7/8)S(\alpha_A+\alpha_B)$ を用い，等号の条件を吟味すると，$f(\alpha_A)=-S^2(7\alpha_B-\alpha_A)^2/64<0$，$f(\alpha_B)=-S^2(7\alpha_A-\alpha_B)^2/64\leqq 0$（等号は $\alpha_B=7\alpha_A$ のとき）．よって2実根 $\epsilon_a, \epsilon_b (\epsilon_a>\epsilon_b)$ が存在し，$\epsilon_a>\alpha_A>\alpha_B\geqq\epsilon_b$．［コメント：$0>\alpha_A>\alpha_B$ であるから，$7\alpha_B-\alpha_A=0, f(\alpha_A)=0$ となることはない．］

（ii）　ヒント：$\Delta=(\epsilon_a-\alpha_A)-(\alpha_B-\epsilon_b)>0$ を示す．$\Delta=-(3/4)(\alpha_A+\alpha_B)S^2/(1-S^2)>0$ となる（$\alpha_A, \alpha_B<0, S^2<1$）．［コメント：この結果より，軌道安定化（$\alpha_B-\epsilon_b$）よりも，軌道不安定化（$\epsilon_a-\alpha_A$）の方が常に大きいことがわかる．］

29.　<u>ヒント (1)</u>：A と B の相互作用で生じる軌道 a° と b° は互いに直交する．a° も b° もともに A 成分を含む．C と A は相互作用するから，C は a° と b° の両方と相互作用する．よって，a°, b° と C との相互作用には2対1軌道間相互作用の公式（4.67）が適用され，$\epsilon_a>\epsilon_a{}^\circ>\epsilon_m>\epsilon_b{}^\circ>\epsilon_b$ が結論される．［コメント：余分な相互作用によって，さらに低い軌道，さらに高い軌道，中間的な軌道が現われる．この結果は，置換基効果の考察などに役立つ．］

<u>ヒント (2)</u>：永年方程式の左辺をそれぞれの場合につき，$g(\epsilon), f(\epsilon)$ とおく．

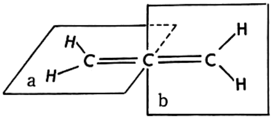
$$g(\epsilon) = (\alpha_A-\epsilon)(\alpha_B-\epsilon)-\beta_B{}^2,\quad g(\epsilon_a{}^\circ)=0,\quad g(\epsilon_b{}^\circ)=0$$
$$f(\epsilon) = g(\epsilon)(\alpha_C-\epsilon)-\beta_C{}^2(\alpha_B-\epsilon),\quad f(\epsilon_a{}^\circ)>0,\quad f(\epsilon_b{}^\circ)<0$$

30.　（i）　sp^2-sp^2 型の平面構造．．C=CH$_2$ をそれと等電子の C=O で置換すると②になる．

（ii）　sp^2-sp^2-sp^2-sp^2 の平面型．CH=CH$_2$ をそれと等電子の CHO で置換すると④になる．

(iii)　エチレンのHをCH_3で置換し (iii) を得る．次に，CH_3をOHで，$C=CH_2$を$C=O$でそれぞれ等電子置換すると，③が得られる．O-H基のHは別にして，残りはすべて平面内にある．

(iv)　sp^2-sp-sp^2型の直線的な構造．直交する2平面a, bのそれぞれに，$H_2C=$　が乗り，中央のC原子によって結ばれた形になっている．片側の$C=CH_2$を等電子の$C=O$で置換すると，ケテン$H_2C=C=O$になる．さらにもう1回，同じ置換を行うと，①になる．よって，CO_2分子は直線型である．



31. (i)　④ (①はXH結合に寄与する結合性軌道)，(ii) ③．

(iii)　②と③は，Xのp軌道とHのs軌道の重なりに支配される結合性軌道であり，∠HXH$=\theta$とすると，②の重なりは$\sin\dfrac{\theta}{2}$に，③の重なりは$\cos\dfrac{\theta}{2}$に比例する．したがって，④の準位と比べると，②$=$④$-|\beta|\sin\dfrac{\theta}{2}$，③$=$④$-|\beta|\cos\dfrac{\theta}{2}$の関係になる．$\theta=180°$では，$\sin\dfrac{\theta}{2}=1$，$\cos\dfrac{\theta}{2}=0$だから，②$=$④$-|\beta|$，③$=$④となる．90°では，$\sin\dfrac{\theta}{2}=\cos\dfrac{\theta}{2}=\sqrt{2}/2$だから②$=$③$=$④$-(\sqrt{2}/2)|\beta|$となる．ただし，90°で③の方が少し上になるが，これはXのs軌道が③に少し逆位相で混入し，エネルギーを押上げるためである．

(iv)　BeH_2の価電子数nは4であるから，電子配置は①^{2}②^2．①②を比較すると②の方が効果が大きいから，直線型．BH_2では，$n=5$，①^{2}②^{2}③^1．③は②の約2倍変化するから②^{2}と③^{1}の効果がほぼ相殺し，予測困難 (Walsh則では決まらない．表4.14参照．実際の結合角は90°と180°のほぼ中間の131°である)．NH_2では，$n=7$，①^{2}②^{2}③^{2}④^{1}となり，屈曲型．H_2Oの場合の①^{2}②^{2}③^{2}④^{2}と比較して，∠HXHの変化に寄与しない④の電子数しか違いはないから，NH_2の結合角も，H_2Oの場合の104.5°に近い (実際の結合角は103.4°)．

32.　① Coulomb (クーロン)，②共鳴，③電子占有数 (電子収容数)，④ $\sum_i n_i\epsilon_i$，⑤ $(\alpha_A-\epsilon)$，⑥ β，⑦ $(\alpha_B-\epsilon)$，⑧ 0，⑨ 0，⑩ 永年，⑪⑫ (-12, -17 eV)，⑬ 低 (小さ)，⑭ -34，⑮ 共鳴 (重なり)，⑯ -29，⑰ 5，⑱ 規格化，⑲ $2/\sqrt{5}$，⑳ $1/\sqrt{5}$，㉑ 80，㉒ A，㉓ 強，㉔ 大き，㉕ 4 ($21-17=4$)

33. (i)　sp^n混成軌道は，$\varphi=C_s\mathbf{s}+\sum_{i=1}^{n}C_{p_i}\mathbf{p}_i$と書け，

$$\alpha(sp^n)=\int\varphi^*\hat{h}\varphi d\boldsymbol{r}=C_s{}^2\alpha_s+\sum_{i=1}^{n}C_{p_i}{}^2\alpha_p$$

式 (4.75) (4.77) (4.79) の係数値を用いると，次の結果が得られる．

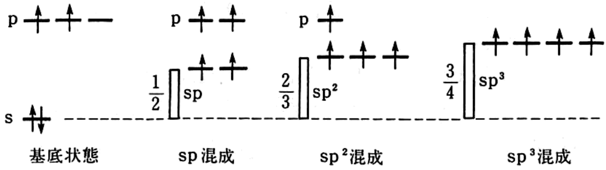
$$\alpha(sp)=\frac{1}{2}\alpha_s+\frac{1}{2}\alpha_p=\alpha_s+\frac{1}{2}(\alpha_p-\alpha_s)$$

$$\alpha(\mathrm{sp^2}) = \frac{1}{3}\alpha_\mathrm{s}+\frac{2}{3}\alpha_\mathrm{p} = \alpha_\mathrm{s}+\frac{2}{3}(\alpha_\mathrm{p}-\alpha_\mathrm{s})$$

$$\alpha(\mathrm{sp^3}) = \frac{1}{4}\alpha_\mathrm{s}+\frac{3}{4}\alpha_\mathrm{p} = \alpha_\mathrm{s}+\frac{3}{4}(\alpha_\mathrm{p}-\alpha_\mathrm{s})$$

［コメント：それぞれｓ準位とｐ準位の $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$ のところになる.］

（ii）　各状態の電子配置は次の図のようになる.



各混成状態のエネルギーは, $E(\mathrm{sp})=2\times\left(\frac{1}{2}\alpha_\mathrm{s}+\frac{1}{2}\alpha_\mathrm{p}\right)+2\alpha_\mathrm{p}=\alpha_\mathrm{s}+3\alpha_\mathrm{p}$, $E(\mathrm{sp^2})=3\times\left(\frac{1}{3}\alpha_\mathrm{s}+\frac{2}{3}\alpha_\mathrm{p}\right)+\alpha_\mathrm{p}=\alpha_\mathrm{s}+3\alpha_\mathrm{p}$, $E(\mathrm{sp^3})=4\times\left(\frac{1}{4}\alpha_\mathrm{s}+\frac{3}{4}\alpha_\mathrm{p}\right)=\alpha_\mathrm{s}+3\alpha_\mathrm{p}$ となり，すべて等しい．基底状態のエネルギー，$2\alpha_\mathrm{s}+2\alpha_\mathrm{p}$, を差し引くと昇位エネルギー $\Delta E=\alpha_\mathrm{s}+3\alpha_\mathrm{p}-(2\alpha_\mathrm{s}+2\alpha_\mathrm{p})=\alpha_\mathrm{p}-\alpha_\mathrm{s}$ となる．これは，ｓ軌道の電子１個をｐ軌道に励起するために必要なエネルギーに等しい．

34.　（ｉ）　$x-y$ 面内で $\pm x$ 軸，$\pm y$ 軸方向が結合軸になるとすると，$\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ が使われる．これとｓ軌道に加えて，$\pm x$ 軸方向の混成軌道 $\varphi_{\pm x}$ には p_x 軌道が含まれ，$\pm y$ 軸方向の $\varphi_{\pm y}$ には p_y が含まれる．よって，各混成軌道とも s, p, d 1 個ずつを含むが，重み（係数の２乗）の比は，$\mathrm{dsp^2}$ 型であることから，d：s：p=1：1：2 になる．したがって，係数の絶対値は，容易に定められ，d と s は $\{1/(1+1+2)\}^{1/2}=\frac{1}{2}$, p は $\{2/(1+1+2)\}^{1/2}=\sqrt{2}/2$ となる．各軸方向に向くように位相を考えると，以下の式が得られる．

$$\varphi_{\pm x} = \frac{1}{2}(\mathbf{s}\pm\sqrt{2}\mathbf{p}_x+\mathbf{d}_{x^2-y^2}) \qquad (\pm x \text{ 軸方向})$$

$$\varphi_{\pm y} = \frac{1}{2}(\mathbf{s}\pm\sqrt{2}\mathbf{p}_y-\mathbf{d}_{x^2-y^2}) \qquad (\pm y \text{ 軸方向})$$

（ii）　$\pm x$ 軸，$\pm y$ 軸，$\pm z$ 軸の各方向性をもつ６個の等価な混成軌道を作る．結合軸方向が節面内になる d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} を除いて，s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, $\mathrm{d}_{x^2-y^2}$ の６種の軌道を使う．$\pm z$ 軸方向の混成軌道 $\varphi_{\pm z}$ は，s, p_z, d_{z^2} を成分とし，重み（係数の２乗）の比は，$\mathrm{d^2sp^3}$ 型であることから，d：s：p=2：1：3 になる．よって，係数の絶対値は，d は $\{2/(2+1+3)\}^{1/2}=1/\sqrt{3}$，s は $\{1/(2+1+3)\}^{1/2}=1/\sqrt{6}$, p は $\{3/(2+1+3)\}^{1/2}=1/\sqrt{2}$ となる．他の座標軸方向についても同様になるから，各軸方向を向くように位相を考えると，以下の式が得られる．

$$\varphi_{\pm x}=\frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{s}\pm\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{p}_x+\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{d}_{x^2}=\frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{s}\pm\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{p}_x-\frac{1}{\sqrt{12}}\mathbf{d}_{z^2}+\frac{1}{2}\mathbf{d}_{x^2-y^2}$$

$$\varphi_{\pm y}=\frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{s}\pm\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{p}_y+\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{d}_{y^2}=\frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{s}\pm\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{p}_y-\frac{1}{\sqrt{12}}\mathbf{d}_{z^2}-\frac{1}{2}\mathbf{d}_{x^2-y^2}$$

$$\varphi_{\pm z}=\frac{1}{\sqrt{6}}\mathbf{s}\pm\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{p}_z+\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{d}_{z^2}$$

ここで，上の2式に含まれる $\mathbf{d}_{x^2}$ と $\mathbf{d}_{y^2}$ は，$\mathbf{d}_{z^2}$ との比較から形式的に導入したもので，それぞれ，$\mathbf{d}_{z^2}$ と $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ によって次のように表わされることを用いて書き改めると，さらに右側に示した式が得られる．

$$\mathbf{d}_{x^2}=-\frac{1}{2}\mathbf{d}_{z^2}+(\sqrt{3}/2)\mathbf{d}_{x^2-y^2},\quad \mathbf{d}_{y^2}=-\frac{1}{2}\mathbf{d}_{z^2}-(\sqrt{3}/2)\mathbf{d}_{x^2-y^2}$$

これらの2式は次のようにして導かれる．まず，式 (2.15) と表2.1より，

$$\mathbf{d}_{z^2}=f(r)(3z^2-r^2)=f(r)(2z^2-x^2-y^2),\quad \mathbf{d}_{x^2-y^2}=f(r)(x^2-y^2)\sqrt{3}$$

と書けるから，$\mathbf{d}_{x^2}=a\mathbf{d}_{z^2}+b\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ とおいて，a, b を定める．

$$3x^2-r^2=2x^2-y^2-z^2=a(2z^2-x^2-y^2)+b(x^2-y^2)\sqrt{3}$$

これより，$a=-\frac{1}{2}, b=\sqrt{3}/2$ となり，上の $\mathbf{d}_{x^2}$ の式が得られる．$\mathbf{d}_{y^2}$ の式も同様にして導かれる．［コメント：sp^3d^2 混成軌道も d^2sp^3混成軌道とまったく同じ形になる．］

35. $S_{pq}=\int\chi_p{}^*\chi_q d\boldsymbol{r}=\delta_{pq}$ ①を用いる．$\phi_i=\sum_q C_{qi}\chi_q$ ②に対し，逆に，$\chi_q=\sum_j B_{jq}\phi_j$ ③と展開する．$\int\phi_i{}^*\phi_j d\boldsymbol{r}=\delta_{ij}$ ④となることに注意して，③の両辺に左から $\phi_i{}^*$ をかけ，左辺には②を用いて計算すると，$C_{qi}=B_{iq}$ となる．χ_q の規格化条件（①の $p=q$ の場合）より，証明すべき式が導かれる．

$$\int\chi_q{}^*\chi_q d\boldsymbol{r}=\int\sum_i C_{qi}{}^*\phi_i{}^*\sum_j C_{qj}\phi_j d\boldsymbol{r}=\sum_i\sum_j C_{qi}{}^*C_{qj}\delta_{ij}=\sum_i|C_{qi}|^2=1$$

36. ヒント：式 (4.27) に β の公式を代入し，P_{rr}, N_r の定義式を用いるとよい．$(K-1)(N_r-P_{rr})=(K-1)\sum_i n_i\sum_s^{(s\neq r)}C_{ri}{}^*C_{si}S_{rs}$ となるが，この右辺の和は，問27の交差電子密度に対応し，これが正ならば核間に引力を生じる原因となるべきものである．これは，エネルギーの低下をもたらし，$(K-1)(N_r-P_{rr})\alpha_r<0$ を与えるはずである．常に $\alpha_r<0$ だから，$K-1>0$ となり，$K>1$ が示される．

37. エチレンの π 軌道を図1のように表わす．a どうしの相互作用より，図2の π_4', π_3' が，また，b どうしから π_2', π_1' ができる．π_1' と π_3' は中央の 2-3 結合を境にして対称な軌道であり，これらはさらに相互作用して図3のように π_3 と π_1 になる．π_3 は π_3' に π_1' が中央の 2-3 間の結合性を弱めるように少し混入してでき，π_1 は π_1' に π_3' が中央の 2-3 間の結合性を強めるようにして少し混入してできる．π_2' と π_4' は中央の 2-3 間を境にして反対称な軌道であり，さらに相互作用し合って，図3のように π_4 と π_2 になる．π_2' に π_4' が，どの位相で混入しても両端の CC 間の結合性を弱めるが，中央の 2-3 間の反結合性を弱める位相で少し混入す

ると相対的に結合性を増す混合となり，このようにして π_2 ができる．π_4' に π_2' がどの位相で混入しても両端の CC 間の反結合性が弱められるが，中央の 2-3 間の反結合性を強める位相で混入することにより，π_4 ができる．軌道エネルギーは，各炭素原子間の共鳴積分がすべて等しいとし，$a=b+2\delta$ とおくと，$\pi_4'=\pi_1'+3\delta$, $\pi_3'=\pi_1'+2\delta$, $\pi_2'=\pi_1'=\delta$ となり，$\pi_4'>\pi_3'>\pi_2'>\pi_1'$ となる．図3の変化を考慮しても順序は変らず，$\pi_4>\pi_3>\pi_2>\pi_1$.

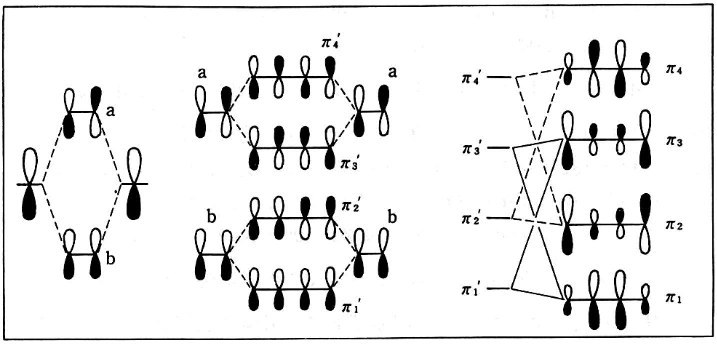


図1　　　　図2　　　　図3

38. （i）
$$\begin{vmatrix} \alpha-\epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-\epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-\epsilon \end{vmatrix}=0,\quad \begin{vmatrix} t & 1 & 0 \\ 1 & t & 1 \\ 0 & 1 & t \end{vmatrix}=0,\quad \begin{matrix}(\alpha-\epsilon)/\beta=t \\ t(t^2-2)=0\end{matrix}$$

$t=0$, $t=\pm\sqrt{2}$, $\epsilon=\alpha$, $\epsilon=\alpha\pm\sqrt{2}\beta$.

ϕ_3 : $\epsilon_3=\alpha-\sqrt{2}\beta$, $\sqrt{2}C_1+C_2=0$, $C_2+\sqrt{2}C_3=0$, $C_1^2+C_2^2+C_3^2=1$.

　$C_2^2/2+C_2^2+C_2^2/2=1$ となり，$C_2=1/\sqrt{2}$, $C_1=C_3=-\dfrac{1}{2}$.

ϕ_2 : $\epsilon_2=\alpha$, $C_2=0$, $C_1+C_3=0$, $C_1^2+C_3^2=1$. $C_1=-C_3=1/\sqrt{2}$.

ϕ_1 : $\epsilon_1=\alpha+\sqrt{2}\beta$, $-\sqrt{2}C_1+C_2=0$, $C_2-\sqrt{2}C_3=0$, $C_1^2+C_2^2+C_3^2=1$.

　$C_2=1/\sqrt{2}$, $C_1=C_3=\dfrac{1}{2}$. 以上より，次の表が得られる．

	ϵ_i	t_i	C_{1i}	C_{2i}	C_{3i}
ϕ_3	$\alpha-\sqrt{2}\beta$	$\sqrt{2}$	−0.5000	0.7071	−0.5000
ϕ_2	α	0	0.7071	0.0000	−0.7071
ϕ_1	$\alpha+\sqrt{2}\beta$	$-\sqrt{2}$	0.5000	0.7071	0.5000

（ii）　本文および図 4.25 参照．

（iii）　アリルは奇交互系だから，ϕ_2 は NBMO となり，$\epsilon_2=\alpha$, $C_2=0$, $C_1=C_3$. $C_1^2+C_3^2=1$ より，$C_1=C_3=1/\sqrt{2}$. $\sum_q|C_{qi}|^2=1$ と対形成の原理を用いると，ϕ_1 と ϕ_3 の C_{qi} については次のようになる．

$$\left.\begin{array}{l}2C_{1i}{}^2+(1/\sqrt{2})^2=1\\ 2C_{2i}{}^2+0=1\\ 2C_{3i}{}^2+(1/\sqrt{2})^2=1\end{array}\right\}\ |C_{1i}|=|C_{3i}|=\frac{1}{2},\quad |C_{2i}|=1/\sqrt{2}$$

ϕ_1 はすべて同位相になることを用いると，$\phi_1=\frac{1}{2}\chi_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2+\frac{1}{2}\chi_3$．$\phi_3$ は C_2 に対し C_1, C_3 が逆位相になるから，$\phi_3=-\frac{1}{2}\chi_1+\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2-\frac{1}{2}\chi_3$．軌道エネルギーは次式により求められる．

$$\epsilon_i=\int\phi_i{}^*\hat{h}\phi_i d\boldsymbol{r}=\sum_q|C_{qi}|^2\alpha+\sum_p\sum_q C_{pi}{}^*C_{qi}\beta_{pq}$$

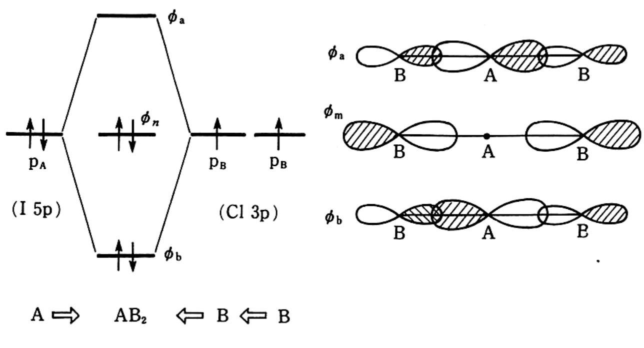
$\beta_{12}=\beta_{23}=\beta, \beta_{13}=0$ となることに注意して計算すると，次のようになる．

$$\epsilon_1=\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{2}+\frac{1}{4}\right)\alpha+\left(\frac{1}{2}\times\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\beta\times2\times2=\alpha+\sqrt{2}\beta,\ \epsilon_3=\alpha-\sqrt{2}\beta.$$

［コメント：エネルギーは（i）が，係数は（iii）が有利．］

39.　ヒント：OH^- は HF と等電子の系であるから，図 4.30 を参照し，直線（$+z$）および直角（$+x$）方向から H^+ が F（O）原子に接近すると考える．対応するそれぞれの分子軌道および準位図は，図 4.33 のようになる．図 4.33 の φ_b' 軌道の働きにより，直角方向からの反応がずっと有利に（エネルギーが低く）なる．

40.　（i）　AB_2 型の系の軌道間相互作用は，$\beta_{AB}\neq0, \beta_{BB}=0$ とすると，定性的にアリル（問 38）とよく似た結果になる．ただし，ここでは σ 型の相互作用であるため，軌道の性格は図のようになる．ICl_2^- の場合，中心が I 原子になるが，ここでは I^- の電子配置から出発すると，これは Xe と同じ希ガス型であり，$(5s)^2(5p)^6$ となって，価電子はすべて電子対となっている．一方，Cl 原子はそれぞれ不対電子を 3p 軌道に 1 個ずつもっている．図中には，$I^-(Cl)_2$ の場合の電子配置を示してあり，結合性の ϕ_b に 2 個，非結合性の ϕ_n に 2 個電子が入り，全体として，多重度 1 の三中心直線型結合ができる．電子密度は，問 38 のアリルの係数を利用して見積ると，両端に 1.5 ずつ，中央に 1 となり，$Cl^{1/2-}$-I^+-$Cl^{1/2-}$ のように電気的な分極効果を伴う．I_3^- と XeF_2 は，価電子（最外殻電子）を考えると ICl_2^- の場合と等電子的であり，この場合も三中心結合による直線構造が現われる．



（ii）　p型の電子対と不対電子2個による三中心直線型結合は，XeF_2 にさらにもう2組，可能性が残されている．2組目も完成すると正方形型の XeF_4 ができる．3組目の追加により，正八面体型 XeF_6 ができると考えられる．［コメント：実際の構造は，XeF_2 は直線型，XeF_4 は正方形型，XeF_6 はほぼ正八面体型であり，予想と一致している.］

（iii）　ClF_3 にも同様の原理を適用すると，中心の Cl 原子は一つの 3p 軌道の電子対と2個の F 原子との相互作用により，三中心直線型結合 F-Cl-F を生じる．Cl 原子の価電子の残りは，s 軌道1個と p 軌道2個に5個の電子が収容されるから，これらを sp^2 混成軌道に収容すると，すでに直線型になっている F-Cl-F と垂直な不対電子の軌道が1個できる．これと残りの F 原子1個が結合すると T 字型の分子ができ上がる．［コメント：ClF_3 分子の Cl-F 結合距離は，T 字の垂直部分が 1.6 Å，水平部分はどちらも 1.7 Åで，水平部分の方が少し長い．これは三中心直線型結合は，各結合当りの多重度が 1/2 に相当するため，正常な電子対結合よりも弱いことを示している.］

（iv）　PCl_5 にも三中心直線型結合を適用し，Cl-P-Cl の直線結合を考える．P 原子の価電子5個のうち，p 軌道の電子対の2個がすでに使われたから，残りの3個は，sp^2 混成軌道に1個ずつ配置するのが合理的である．これより，最初の Cl-P-Cl 結合と垂直な平面内に，正三角形型の P-Cl 結合が3組形成され，全体として，三方両錐の分子構造が組み立てられる．［コメント：（iv）のコメントとも関連して，三角形に垂直な結合（**アキシャル結合**）の方が三角形の頂点との結合（**エクアトリアル結合**）よりも長いと予想される．実際，PCl_5 の構造は，前者が 2.19 Å，後者が 2.04 Åで，この予想が当っている．なお，d 軌道の効果を入れると，PCl_5 は dsp^3 混成によって説明される.］

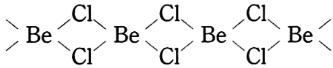
41.　（i）　$O(C_2H_5)_2$ が電子供与体（Lewis 塩基），$BeCl_2$ が電子受容体（Lewis 酸）となり，電子対と空軌道の相互作用による結合によって次のように反応する．

$$2O(C_2H_5)_2 + BeCl_2 \rightarrow Cl_2Be[O(C_2H_5)_2]_2$$

$BeCl_2$ は sp 混成軌道により，2個の Cl 原子と σ 型の結合を作り，直線型の構造をもつが，結合軸と垂直な2個の p 軌道が空軌道となっている．ジエチルエーテルは，水の2個の H 原子をエチル基で置換した構造をもち，一分子に非共有電子対を2組もつ．Be 原子は，空軌道2個にそれぞれ非共有電子対の供与を受けると，正四面体型に移行する．エーテルの非共有電子対2組は，互いに大きく異なる方向（水の例では 104.5°）を向いているため，そのうち1組だけが $BeCl_2$ に配位できる．こうして，Be 原子に2個のエーテル分子が配位して，ほぼ正四面体型に近い付加化合物ができる．

（ii）　$AlCl_3$ は BF_3，BH_3 と同様に正三角形型で，面に垂直な p 軌道が空いている．$AlCl_3$ 分子中の Cl 原子には非共有電子対があるため，これがもう一つの $AlCl_3$ 分子中の Al 原子の空軌道に供与され，同時にもう一組，逆向きの電子対供与が行われると，2個の Cl 原子が2分子間に共有された形の二量体分子がで

きる．各 Al 原子の周囲には 4 組の共有電子対ができるが，これらはほぼ正四面体型に配置されたため，図のような構造となる．［コメント：橋かけ型の Cl 原子は両方の Al 原子と等距離にあり，菱型を構成している．橋かけした Al-Cl-Al 結合は端の AlCl 結合よりも弱い．］

(iii)  型の無限につながる鎖状構造になる．

Cl 原子は 2 個の Be 原子と等距離で結ばれて $(AlCl_3)_2$ と似た構造になるが，$BeCl_2$ の場合には $AlCl_3$ よりも 1 個多く Cl 原子が配位し得るため，二量体で止まらずに次々と配位が繰返される．

42. (i) O 原子の基底状態は ^3P で不対電子を 2 個もつが，不対電子をもたない ^1D 状態も考えられ，その場合には 2p 軌道の一つが空になる．この ^1D 状態の O 原子は電子受容体になり，Cl^- の電子対の配位を受け，ClO^- が作られる．配位結合した系の構造は，それと等電子の系の構造と類似する（H_3N-BH_3 と H_3C-CH_3 の関係）から，ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^- はそれぞれ，Cl_2, SCl_2, PCl_3, $SiCl_4$ と対応づけられる．これらは，第 2 周期の元素で考えると，F_2, OF_2, NF_3, CF_4 に相当する．一価の単結合を，H 原子によるもので置換すると，それぞれ，HF, H_2O, NH_3, CH_4 に相当することがわかる．したがって，ClO_2^- は 2 等辺三角形型（∠OClO＝110.5°），ClO_3^- は正三角錐型（∠OClO＝106.7°），ClO_4^- は正四面体型（∠OClO＝109.5°）になる．［コメント：Cl-O 原子間距離は 1.57 Å（ClO_2^-），1.48 Å（ClO_3^-），1.43 Å（ClO_4^-）と順に小さくなる．これは，H_2O（R_{OH}＝0.957 Å），NH_3（R_{NH}＝1.01 Å），CH_4（R_{CH}＝1.09 Å）とは逆の傾向になっている．水素化物では中心原子の陰性が増すほど結合の極性が増し，結合が短くなる．ClO_n^- では，O 原子の数が増すほど，Cl 原子上の電子が少なくなり，それにつれて結合の極性が増加し，結合が短くなる．HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ は塩素の**オキソ酸**とよばれ，この順に強い酸である．］

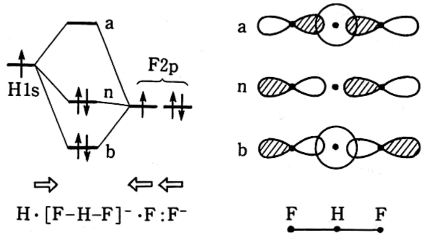
(ii) 硫化物イオン S^{2-} は Cl^- と等電子．SO_3^{2-} は ClO_3^- と同じく正三角錐型，SO_4^{2-} は ClO_4^- と同じく正四面体型．［コメント：リン酸イオン PO_4^{3-}，ケイ酸イオン SiO_4^{4-} も正四面体型である．］

(iii) Xe はイオン化エネルギーが小さい（12 eV）ため，陰性の強い O 原子に対して電子供与体として作用し，(i) の場合と類似した酸化物を与える．XeO_3 は正三角錐型，XeO_4 は正四面体型になる（$Cl^- \leftrightarrow Br^- \leftrightarrow I^- \leftrightarrow Xe$）．

43. (i) H1s と F2p との相互作用により，図 1 のようになる．結合性軌道 b の働きにより，三中心二電子結合が形成される．非結合性軌道 n の電子対は結合に貢献しないが，邪魔もしない．［コメント：水素結合とみなしてもよい．］

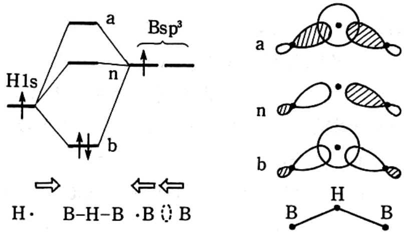
(ii) H1s と Bsp^3 混成軌道との相互作用を考えると，図 2 のようになる．この場合も，結合性軌道 b の働きにより，三中心二電子結合ができる．この型の結合は，もう 1 組できるため，菱型の橋かけ構造になる．［コメント：橋かけの各 B-

図1



H 結合は一電子結合に相当するため，端の電子対結合による B-H よりも長い．端の HBH 結合角は 121.5° で，sp^2 の混成に近いから，橋の部分は少し sp^3 よりも p 性の多い混成になるとした方がもっとよい．わん曲した三中心結合のことを，バナナ結合とよぶことがある．］

図2



44. （i）　$\chi_9, \chi_{10}, \chi_{11}, \chi_{12}$（数値の等しいものが4組ずつ現われている．）

（ii）　χ_1, χ_5（価電子のみが考慮されているため，最も安定な MO は炭素の 2s 軌道間の結合性が強い．ϕ_1 がこれに相当し，χ_1, χ_5 の係数値が大きく結合的．）

（iii）　ϕ_6（全価電子数は 12 で，6番目まで2個ずつ電子が入る．）

（iv）　ϕ_6（π 電子の MO には H1s 成分は含まれない．電子が入っていて，χ_4 と χ_8 の間で結合的．）

（v）　ϕ_1, ϕ_4（(ii) より，ϕ_1 は 2s による結合的寄与を含み，さらに，わずかだが C-C 軸方向の p 軌道 χ_2, χ_6 成分も結合的．ϕ_2 では s-s, p-p ともに，反結合的．$\phi_3, \phi_5, \phi_6, \phi_7$ は 2s 成分を含まないため，CCσ 結合に関与しない．ϕ_4 は χ_2 と χ_6 が強く結合的になっている．［コメント：○，⊘○ 等を用いた図を書くと，考察が容易になる．注意深く考察すると，χ_1〜χ_{12} と各原子との対応関係もわかる．］

［☆☆☆］

45. 端から 1, 2, 3, 4 と C 原子に順番をつけ，$\epsilon=\alpha-t\beta$ とおいて，次式を解く．

$$\begin{vmatrix} t & 1 & 0 & 0 \\ 1 & t & 1 & 0 \\ 0 & 1 & t & 1 \\ 0 & 0 & 1 & t \end{vmatrix} = t^4-3t^2+1 = (t^2-1)^2-t^2 = (t^2-t-1)(t^2+t-1) = 0$$

$t=(-1\pm\sqrt{5})/2, (1\pm\sqrt{5})/2$ となる．小さい順に t_i とし，$\epsilon_i=\alpha-t_i\beta$ と書くと，$\beta<0$ であるから，$\epsilon_4>\epsilon_3>\epsilon_2>\epsilon_1$ となる．π 電子数は各C原子より1個ずつで合計4であるから，基底状態では，各軌道の電子占有数 n_i は，$n_1=n_2=2, n_3=n_4=0$ となる．

（i）　$E_\pi=2\epsilon_1+2\epsilon_2=4\alpha+2\sqrt{5}\beta$

（ii）

$$\begin{vmatrix} t & 1 & 0 & 0 \\ 1 & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & 1 \\ 0 & 0 & 1 & t \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} t & 1 \\ 1 & t \end{vmatrix}^2 = (t^2-1)^2 = (t-1)^2(t+1)^2 = 0,$$

$$t = \pm 1, \epsilon = \alpha\pm\beta$$

となり，$\epsilon_1=\epsilon_2=\alpha+\beta, \epsilon_3=\epsilon_4=\alpha-\beta$．よって，$E_\pi{}^\circ=4(\alpha+\beta)$

$\Delta E_\pi=E_\pi{}^\circ-E_\pi=(4-2\sqrt{5})\beta=0.472\,|\beta|>0$ となるため，中央の炭素原子間の π 電子共役効果を認めると，π 電子系が安定化することがわかる．［コメント：共役しない場合には，縮重した状態の各々において，両端の二重結合の一方の部分にのみ π 電子が局在する．共役効果があると，分子全体に π 電子が行きわたる．そのため，共役による安定化エネルギー $-\Delta E_\pi$ を，**非局在化エネルギー**とよぶことがある．］

（iii）　右記の連立方程式①～④に t の値を代入し，$C_1{}^2+C_2{}^2+C_3{}^2+C_4{}^2=1$（規格化条件）⑤ を用いて，$C_1$～$C_4$ を決定する．②×C_3 から C_1 を消去し，③×C_2 から C_4 を消去して比べると，$C_2{}^2=C_3{}^2$ が示され，①②を用いると，$C_1{}^2=C_4{}^2$ が示される．これは端どうし，内側どうしで係数の絶対値が相等しいこと（同等性の原理）を示す．この関係と⑤を用いると，$2(C_1{}^2+C_2{}^2)=1$．これに，①を代入すると，$C_1{}^2=1/2(1+t^2)$ となる．この式に各 t の値を代入すると，C_1 が定まり，次に①より C_2 が決まる．以下②から C_3，③または④から C_4 が決まる．よって，ϕ_1～ϕ_4 が求められる．$a=\sqrt{(5-\sqrt{5})/20}=0.3717, b=\sqrt{(5+\sqrt{5})/20}=0.6015$ とすると，

$$tC_1+C_2=0 \quad ①$$
$$C_1+tC_2+C_3=0 \quad ②$$
$$C_2+tC_3+C_4=0 \quad ③$$
$$C_3+tC_4=0 \quad ④$$

$$\phi_1 = a\chi_1+b\chi_2+b\chi_3+a\chi_4$$
$$\phi_2 = b\chi_1+a\chi_2-a\chi_3-b\chi_4$$
$$\phi_3 = b\chi_1-a\chi_2-a\chi_3+b\chi_4$$
$$\phi_4 = a\chi_1-b\chi_2+b\chi_3-a\chi_4$$

［コメント：ここでは，連立方程式を正直に解いたが，同等性の原理，対形成の原理，軌道間相互作用の位相関係または鎖状共役系の節数の規則などを利用すると，もっと容易に係数の値が定められる．］

π 結合次数は，ϕ_1 と ϕ_2 の係数を用いて求められる．

$$p_{12} = p_{34} = 4ab = 2/\sqrt{5} = 0.8944, p_{23} = 2(a^2-b^2) = 1/\sqrt{5} = 0.4472$$

中央のC-C間に共役効果がない場合，$p_{12}{}^\circ=p_{34}{}^\circ=2\times(1/\sqrt{2})^2=1, p_{23}{}^\circ=2\times0/\sqrt{2}$

＝0，と比べると，両端のCC結合は純粋な二重結合（エチレンの場合）よりもやや弱く長くなり，中央のCC結合は純粋な単結合（エタンの場合）よりも強く短くなって，二重結合性を帯びる．そのため，分子全体は平面型になり，中央のCC結合を軸として両側のビニル基が相互に回転できなくなり，*cis*型と*trans*型の異性体が生じる．［コメント：共役効果によるπ結合次数の変化も，π電子が1-2, 3-4間に局在できなくなり，1-2-3-4全体に非局在化したことによると解釈される．］

（iv）　陽イオンになる前は，$q_1=q_2=q_3=q_4=2a^2+2b^2=1$であり，どの原子上の$\pi$電子密度もみな1に等しい（交互系に対するCoulson-Rushbrookeの定理）．ϕ_2から電子がぬけると，$q_1{}^+=q_4{}^+=2a^2+b^2=0.6381$, $q_2{}^+=q_3{}^+=a^2+2b^2=0.8618$．したがって，電子密度は中央よりも両端でよけいに減少する．π結合次数は，$p_{12}{}^+=p_{34}{}^+=3ab=0.5963$, $p_{23}{}^+=2b^2-a^2=0.5854$となり，両端の結合は二重結合性が減少して長くなるが，中央の結合は二重結合性を増して短くなる．

（v）　Koopmansの定理によると，イオン化エネルギーIは軌道エネルギーϵの-1倍に等しい．エチレンでは，$I_0=-(\alpha+\beta)$．ブタジエンの最小イオン化エネルギーは，$I_1=-\epsilon_2=-\alpha-0.618\beta$となり，$\alpha, \beta$ともに負であるから$I_1<I_0$．これは，共役効果により，HOMOが上昇することによる．実測値，$I_0=10.51$ eVと$I_1=9.09$ eVを用い，上の式からαとβを求めると，$\alpha=-6.79$ eV, $\beta=-3.72$ eVとなる．最低π軌道π_1からのイオン化エネルギーI_2の値は，$I_2=-\epsilon_1=-\alpha-1.618\beta=12.81$ eVと計算される．［コメント：I_2の実測は11.55 eVである．HMO法の定量的応用の精度は，αとβの値のとり方に大きく依存する．Matsenは，$\alpha=-7.2$ eV, $\beta=-3.0$ eVととっている．ベンゼンなどの芳香族炭化水素のイオン化エネルギーは，$\alpha=-7.06$ eV, $\beta=-2.49$ eVとすると，0.1 eVの誤差内で実測とよく合う．］

46.　（i）　$\epsilon_1=\alpha+\beta,\ \epsilon_2=\alpha-\beta,\ n_1=2,\ n_2=0.$

$$u(R)=2\alpha+2\beta_0\exp(-R/a)+\gamma\exp(-2R/a)\cdots(1)$$

$$(\partial u/\partial R)=-(2\beta_0/a)\exp(-R/a)-(2\gamma/a)\exp(-2R/a)\cdots(2)$$

(2)＝0より，H_2の平衡核間距離$R_e(H_2)$が定まる．

$$-\beta_0=\gamma\exp(-R_e/a)\cdots(3),\quad \underline{R_e(H_2)=a\ln(-\gamma/\beta_0)}\cdots(4)$$

H_2の結合エネルギー$D_e(H_2)$は，$D_e=u(\infty)-u(R_e)$より求められる．

$$D_e(H_2)=-2\beta_0\exp(-R_e/a)-\gamma\exp(-2R_e/a)\cdots(5)$$

(3)を用いると，$\underline{D_e(H_2)=\beta_0{}^2/\gamma}\cdots(6)$

(6)を用いて（1）を書き直すと，

$$u(R\,;H_2)=2\alpha+D_e\{e^{-2(R-R_e)/a}-2e^{-(R-R_e)/a}\}\cdots(7)$$

これは<u>Morseの断熱ポテンシャルと同じ形</u>をしている．

力の定数は，$k(H_2)=(\partial^2u/\partial R^2)_{R=R_e}$より求められる．

$$\underline{k(H_2)=2D_e/a^2}\quad あるいは\quad \underline{k(H_2)=2\beta_0{}^2/(\gamma a^2)}\cdots(8)$$

［コメント：なんらかの理由で結合力が増し，$|\beta_0|$が大きくなると，R_e→小，D_e→

大，k→大，となることがわかる.］

（ii）　$\epsilon_1=\alpha+\beta,\ \epsilon_2=\alpha-\beta,\ n_1=1,\ n_2=0.$

$$u(R)=\alpha+\beta_0\exp(-R/a)+\gamma\exp(-2R/a)$$

$\partial u/\partial R=0$ より，$-\beta_0=2\gamma\exp(-R_e/a)$．$R_e(H_2^+)=a\ln(-2\gamma/\beta_0)$

平衡核間距離の変化は，$R_e(H_2^+)-R(H_2)=a\ln 2>0$．すなわち，イオン化すると核間距離は伸びる．$D_e(H_2^+)=u(\infty)-u(R_e)=\beta_0^2/(4\gamma)=D_e(H_2)/4$．よって，$H_2^+$ の方が H_2 よりも結合エネルギーが小さい．

$$u(R;H_2^+)=\alpha+(D_{H_2}/4)\{e^{-2(R-R^+)/a}-2e^{-(R-R^+/a)}\}$$

この場合も Morse ポテンシャルの形になる．ここで，$D_e(H_2)=D_{H_2},\ R_e(H_2^+)=R^+$ などと略記した．以下，H_2 には同様の略記法を用いる．u の2次微分より，$k(H_2^+)=\beta_0^2/(2\gamma a^2)=k_{H_2}/4$ となり，H_2^+ の方が H_2 よりも力の定数が小さく，分子振動の振動数も小さい．［コメント：これは，イオン化に伴い，結合性軌道から電子がぬけるため，結合力が弱くなって結合が伸び，結合エネルギーが減少し，分子振動の振動数が低下する典型例である.］

（iii）
$$\begin{vmatrix}\alpha-\epsilon & \beta & \beta\\ \beta & \alpha-\epsilon & \beta\\ \beta & \beta & \alpha-\epsilon\end{vmatrix}=0,\quad (\alpha+2\beta-\epsilon)(\alpha-\beta-\epsilon)^2=0$$

$$\epsilon_1=\alpha+2\beta,\ \epsilon_2=\epsilon_3=\alpha-\beta,\ n_1=2,\ n_2=1,\ n_3=0.$$

$$u(R;\triangle)=3\alpha+3\beta_0\exp(-R/a)+3\gamma\exp(-2R/a)=3u(R;H_2^+)$$

$$D_e(\triangle)=u(\infty)-u(R_e)=3\beta_0^2/(4\gamma)=(3/4)D_{H_2}$$

よって，正三角形型の H_3 の結合エネルギーは H_2 のそれよりも小さいから，$H_2+H\to H_3$ の反応によって正三角形型の H_3 ができるためには，エネルギーを必要とする（吸熱的反応である）．$R_e(\triangle)=R_e(H_2^+)=R_{H_2}+a\ln 2$ となるから，正三角形型の結合は H_2 の結合より伸びる．［コメント：H_2 よりもエネルギーを要するが，正三角形型 H_3 分子は存在し得る.］

（iv）　直線型 $H\frac{R_1}{\beta_1}H\frac{R_2}{\beta_2}H$ では，両端の原子間距離が大きいので，その間の共鳴積分および $u(R)$ の斥力項を無視して計算する．

$$\begin{vmatrix}\alpha-\epsilon & \beta_1 & 0\\ \beta_1 & \alpha-\epsilon & \beta_2\\ 0 & \beta_2 & \alpha-\epsilon\end{vmatrix}=0,\quad \begin{aligned}&\beta_1=\beta_0\exp(-R_1/a),\quad \beta_2=\beta_0\exp(-R_2/a)\\ &(\alpha-\epsilon)(\alpha+B-\epsilon)(\alpha-B-\epsilon)=0,\quad B=\sqrt{\beta_1^2+\beta_2^2}\end{aligned}$$

$$\epsilon_1=\alpha-B,\quad \epsilon_2=\alpha,\quad \epsilon_3=\alpha+B,\quad n_1=2,\quad n_2=1,\quad n_3=0.$$

$$u(R_1,R_2)=3\alpha-2B+\gamma\exp(-2R_1/a)+\gamma\exp(-2R_2/a)$$

$B^2=\beta_1^2+\beta_2^2=\beta_0^2\{\exp(-2R_1/a)+\exp(-2R_2/a)\},\ D_{H_2}=\beta_0^2/\gamma$ を用いると，$u(R_1,R_2)=3\alpha+(B-D_{H_2})^2/D_{H_2}-D_{H_2}$．これより，$B=D_{H_2}$ のとき最小になるから，（i）の式（3）より，$-\beta_0/\gamma=\exp(-2R_{H_2}/a)$ を使って，次式を得る．

$$\exp(-2R_1/a)+\exp(-2R_2/a)=\exp(-2R_{H_2}/a)\cdots(9)$$

これが直線型 H_3 に対する平衡構造の条件である．これを満たす (R_1,R_2) の組

は無数にある．一方が無限大ならば，他方は R_{H_2} に等しくなる．両方有限な距離にあれば，$R_1, R_2 > R_{H_2}$ となり，H_2 の結合よりも長くなる．D_e(H-H-H)$=D_{H_2}$ となるから，H 原子が 1 個追加されてもエネルギーは下がらず，したがって 3 原子を束縛する引力は生じない．このため，直線型の H_3 は安定な分子にはならない．$u(R_1+R_2)$ のポテンシャル面には谷が現われ，その底は上の式 (9) に従う R_1 と R_2 の組の軌跡に沿う．これは H 原子の交換反応（$H+H_2 \rightarrow H_2+H$）の経路に相当し，図 1 のように双曲線に近い曲線になる．直線分子の長さ R_1+R_2 は，式 (9) に相加平均と相乗平均の関係，$\frac{a+b}{2} \geqq \sqrt{ab}$，を適用することにより，次の不等式に従うことがわかる．$R_1+R_2 \geqq 2R_{H_2}+a\ln 2$．直線型の H_3 の長さが最小になるのは $R_1=R_2=R_{H_2}+(a/2)\ln 2$ のときであり，R_1, R_2 は H_2 よりも長いが H_2^+，正三角形型 H_3 よりも短い．［コメント：精密な計算によると，有限距離での $\Delta u = u(\infty)-u(R)$ は少し正になるため不安定化し，ポテンシャル曲面上 $R_1=R_2=0.930$ Å のところに鞍点ができ，峠の高さは 41 kJ mol^{-1}（9.8 kcal/mol）となる．この峠を通る交換反応経路は，本問のモデルによる図 1 の曲線とほぼ一致する．］

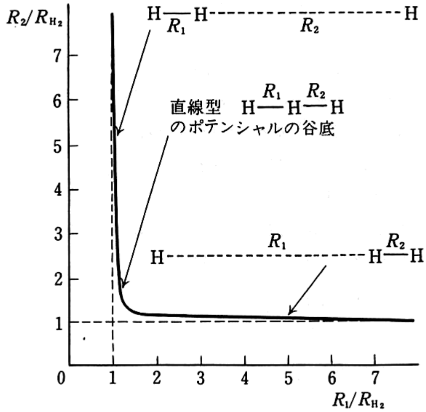


図 1　$H+H_2 \rightarrow H_2+H$ 交換反応の経路

（v）直線型 H_3 では $\epsilon_2=\alpha$ の電子がぬけるため，H_3^+ となっても変化がなく，結合エネルギーは D_{H_2} に等しい．正三角形型 H_3 では反結合性軌道の電子がなくなるので明らかに安定化する．$u(R;\triangle^+)=2\alpha+4\beta+3\gamma\exp(-2R/a)$．平衡点では，$-2\beta_0/(3\gamma)=\exp(-R/a)$．よって，$R_e(\triangle^+)=R_{H_2}+a\ln(3/2)$ となる．すなわち，正三角形型の H_3^+ の核間距離は，H_2 と H_2^+ の中間の長さになる．結合エネルギーは，$D_e(\triangle^+)=(4/3)D_{H_2}$ となり，H_2 の場合よりも大きく，H_2^+ の場合の（$D_{H_2}/4$）よりもずっと大きい．これより，反応 (a) (b) に伴うエネルギー安定化量を計算すると，(a) では，$(4/3-1)D_{H_2}=(1/3)D_{H_2}$，(b) では $(4/3-1/4)D_{H_2}=(13/12)D_{H_2}$ となる．したがって，反応 (a) (b) ともにエネルギー放出性（発

熱的) 反応として進むが，エネルギー放出量は反応 (b) の方が大きい. [コメント：精密な計算によると，$R_e(\triangle^+)=0.873$ Åであり，R_{H_2} の実測値 0.741 Åと $R_e(H_2^+)$ の実測値 1.06 Å の間の値になり，上の予想と一致する．また，反応 (a) に伴う結合エネルギーの増加は，444 kJ mol^{-1} (106 kcal/mol) と計算されていて，H_2 の結合エネルギー 436 kJ mol^{-1} とほぼ等しい．上の予想では小さ目になるが，電子数の減少に合わせて，斥力ポテンシャルの定数 γ をもっと小さくとれば，より改善される.]

47. 定性的に分子軌道を組み立てると，図 4.30 のようになる．F2p$_x$ と 2p$_y$ は他と相互作用せず，それだけで分子軌道を構成し，縮重した 1π 軌道となる．よって，(i) の答の一つは，ϕ_5 のエネルギーは 12.63 ではなく，−12.63. 原子のイオン化エネルギーから考えて，ϕ_4, ϕ_5 のエネルギーが正になることはない．(ii) の答は，ϕ_4, ϕ_5. χ_3, χ_4 は F2p$_x$, 2p$_y$ のどちらかにそれぞれ対応する．ϕ_1 は飛びぬけてエネルギーが低いから内殻の F1s を主成分とする．よって，χ_1 が F1s : (iii) の答. 原子軌道の準位は，電気陰性度が大きい F 原子の軌道とくらべて，H 1s が最も高いから，最もエネルギーの高い ϕ_6 の係数中，絶対値が最大の χ_6 が H 1s : (iv) の答. ただし，χ_5 の係数も大きいので吟味が必要．一方，F2s, F2p$_z$, H1s のうち，F2s の準位が最も低いから，ϕ_2 の係数中，絶対値が最大の χ_2 が F 2s : (v) の答. 残る χ_5 が F2p$_z$ ということになるが，3σ 軌道に相当する ϕ_3 において，χ_5 が主成分になっているので，以上の帰属は正しいと考えられ，χ_5 と χ_6 が逆になる可能性は排除される．さらに，位相関係を検討すると，この帰属が支持されるとともに，ϕ_3 の混合の位相関係に誤りがあることがわかる．ϕ_3 においては，χ_1(H1s) に対し，高い方の χ_5(F2p$_z$) は同位相で，低い方の χ_2(F2s) は逆位相で混合すべきであるが，χ_2 の係数は ϕ_2 の場合と同じ同位相になっている．よって表の下欄では，ϕ_3 の χ_2 の係数は，0.435 ではなく，−0.435 : (i) の答えの一つ.

(vi) 空軌道は $\phi_6(4\sigma)$ のみ.

(vii) H–F 原子間で反結合性であるのは $\phi_6(4\sigma)$ のみ.

(viii) $\sum_j |C_{ji}|^2=1$ となるのは重なり積分 S を無視する単純 Hückel 法の場合.

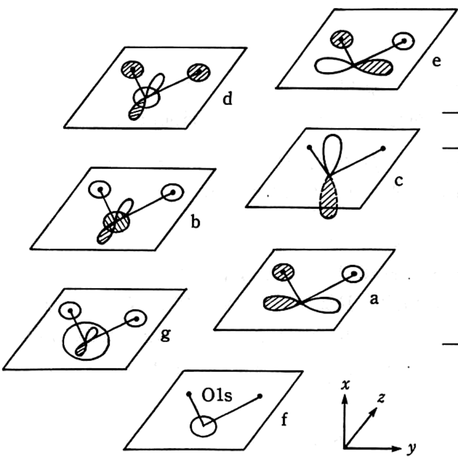
ここでは S が考慮されている．とくに，ϕ_6 では，H1s と F2p$_z$, H1s と F2s がともに逆位相であるため，規格化条件の交差項 $\sum\sum_{p\neq q} C_{pi}{}^* C_{qi} S_{pq}=1-\sum_q |C_{qi}|^2$ が大きな負の値をもつため，ずれが大きくなっている.

(ix) F 原子の固有 X 線は 2p → 1s の遷移で生じる．ϕ_4, ϕ_5 のエネルギーおよび ϕ_1 のエネルギーは，それぞれ，近似的に F 原子の 2p および 1s 準位のエネルギーに等しい．よって遷移エネルギーは，$\Delta E=-12.63-(-704.8)=692.17$ eV. これより，$\lambda=\nu^{-1}=h/\Delta E=1.79\times10^{-9}$ m$=18$ Å. [コメント：F 原子の K_α 線の実際の波長は 18.307 Å である.]

48. (i) 2 個の水素原子は同等だから，同じ数値の組を与える p と u が H1s.

（ii）　対称性から，単独で分子軌道（MO）を構成する q が $2p_x$．ほぼ一つの原子軌道（AO）v の係数だけが飛びぬけて大きい MO f が最低エネルギーの MO であり，v は O 原子の 1s．f に混入している AO のうち，帰属未定の s と t は，2s と $2p_z$ のどちらかに対応．よって，残る r が $2p_y$（v（O1s），q（$2p_x$）を含まない MO a と e に含まれる AO のうち H1s でない r は $2p_y$）．O2s, O$2p_z$（s または t）を主成分に含む MO b, d, g を比較する．MO g は AO t を主成分として含み，t は MO f への寄与が s よりも大きい．そこで，t が O2s と仮定してみると，g において，v（O1s）以外すべて同位相で結合的になるから矛盾がなく，t が O2s，s が $2p_z$，g が f の次に低い MO であることがわかる．そうすると，MO d は H1s の p と u が反結合的で，係数の 2 乗の和が 1 より大きくなり過ぎることからもその反結合性が支持される．これより，b, d, g のエネルギーの順序は，d>b>g であることが判明．MO b では，2 個の H 原子に対し，高い方の s（O$2p_z$）が同位相で，低い方の t（O2s）が逆位相で混じっていて，中間準位の MO の特性を正しく示している．これは，AO t と s の帰属の正しさを支持する．この逆を考えると，たとえば，結合性の強い MO g の主成分が O$2p_z$ となって矛盾するほか，MO b, d にも矛盾が生じる．よって O 原子の AO の帰属が済んだ．なお，問われてはいないが，AO の位相の約束に従うと，MO a, e より，H1s は p が右側，u が左側に相当することがわかる．

（iii）　MO e は，H-H 間，O-H 間ともに完全に反結合的であるから，H-H 間に結合性をもち，O-H 間に反結合性をもつ MO d よりもエネルギーが高い．MO d は，O-H 間の結合性が強く，∠HOH が 90° 以上であるため，MO b よりもエネルギーが低くなる．非結合性の MO c は，MO b と MO d の中間になる．以上をまとめると，低い順に，f<g<a<b<c<d<e となる．H_2O の電子数は 10 であ



表

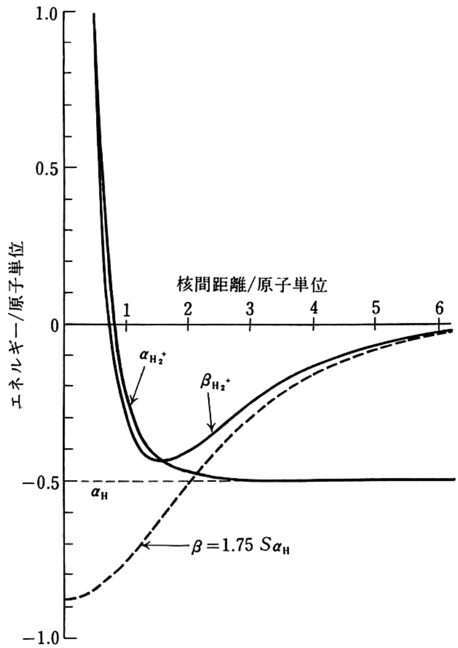
AO		MO	性格
p	H1s 右	e	反結合性
q	O$2p_x$	d	反結合性
r	O$2p_y$	c	非結合性
s	O$2p_z$	b	HH 結合性
t	O2s	a	OH 結合性
u	H1s 左	g	O2s
v	O1s	f	O1s

るから，f, g, a, b, c の電子占有数が 2，d と e は空軌道となり，c が最高被占軌道となる．

（iv）　MO b．O 原子上で，O2p$_z$ と O2s が z 軸の負の向きの混成を形成し，その部分の電子分布が，O 原子を強く引張る作用を示す．

（v）　MO a．結合角が大きくなるほど，O2p$_y$ と H1s の重なりが増すため，それらの同位相の混合よりなるこの MO a のエネルギーは下がる．電子を収容すると角を広げる働きをもつが，逆に，電子を失えば結合角を一定の角度に保つ平衡はくずれて，結合角は減少する．

49.　（i）　図のようになる．



（ii）　$\alpha = \alpha_H = -\frac{1}{2}$ は，H_2^+ の平衡核間距離 2.5 au 以上では，$\alpha_{H_2^+}$ ときわめてよく一致する．$\alpha_{H_2^+}$ が核間距離の小さいところで大きくなるのに対し，$\alpha = \alpha_H$ の近似では一定で変化しない．これは $\alpha_{H_2^+}$ には核間の斥力ポテンシャルの効果が入っているが，$\alpha = \alpha_H$ の近似では，この効果が含まれていないことによる．したがって，核間距離が平衡点の近傍とそれ以上ではこの近似は妥当であるが，平衡点よりかなり短い核間距離を問題にするときには，α に $\alpha_{H_2^+}$ と似た特性をもたせるようにするか，または，α をそのままにして，別途に核間の斥力項を，全エネルギーの表式に加える（式（4.41）参照）取扱いが必要となる．

（iii）　少々ずれはあるが，$\beta = 1.75S\alpha_H$ は，平衡点付近から長い核間距離では，$\beta_{H_2^+}$ とほぼ一致する傾向を示す（図参照）．平衡核間距離より短い領域では，両者のずれは大きくなる．このずれも，α の場合と同様に，この近似の β には核間の斥力ポテンシャルの効果が含まれていないことによる．このための問題点は，(1) β の符号はこの近似では常に負（$\beta S < 0$）になるのに対し，$\beta_{H_2^+}$ では $R = 0.709$ au（0.375 Å）付近で逆転すること，(2) β の 1 次微分の符号はこの近似では常に正だが，$\beta_{H_2^+}$ では $R = 1.5$ au 付近で逆転すること，(3) β の 2 次微分は，こ

の近似では平衡点付近で負（上に凸）であるが，$\beta_{H_2^+}$では平衡点付近以下で逆に正（下に凸）となっていることなどがあげられる．とくに，βの微分の特性は，結合力および結合の力の定数を論じるときに重要である．したがって，エネルギー（結合エネルギーなど）を問題にするときには，平衡点付近より長い核間距離に限って，この近似を用いてもよいが，結合力や力の定数を問題にするときには，平衡点付近でも，核間斥力の効果を含める補正が必要とされる．具体的には，βに$\beta_{H_2^+}$と似た特性をもたせるか，または，全エネルギーに核間斥力補正項を加えることが要求される．［コメント：問46では，uの中のγが，α, βの欠点を補っている．］

5章　分子――微視的性質の観測　解答・解説

［☆］

1. ⑥，**2.** ②④⑦，**3.** ③（300 K の $\bar{u}$ =476 m/s），**4.** ⑧，**5.** ②，**6.** ①～④（①④は1分子当りの$\frac{3}{2}kT$，②③は1モル当りの$\frac{3}{2}RT$），**7.** ④（$t_1/t_2=\sqrt{M_1/M_2}$）．**8.** ②（$\Delta\lambda/\lambda=0.99$），**9.** ①（Maxwell 分布は速度の大きい方へ長くすそをひくことからすぐわかる），**10.** ③（$2d\sin 30°=2.8$ Å），**11.** ①，**12.** ①（最大は⑦），**13.** ②（K^+ と Cl^- は同電子数．核電荷の小さい Cl^- の方が大きい．最小は③），**14.** ⑤（①は共有結合半径，②は H_2 の核間距離，③は H_2^+の核間距離，④は C-H 結合の代表的原子間距離），**15.** ⑥（⑤＜①＜⑥＜②＜④＜③），**16.** ②（大きい方の回転量子数に比例する），**17.**（i）④＞①＞②＞③（ii）④＞①＞③＞②（CS_2 は直線分子．H_2S, H_2O ともに屈曲型でO原子の方が陰性大）（iii）①＞②＞④＞⑤＞③（C_6H_5Cl＞$C_6H_5CH_3$, $o>m>p$）（iv）①＞④＞③＞②（P原子よりN原子の方が陰性大．BF_3 は平面・正三角形で消える．NF_3 では，孤立電子対とN-F結合の極性が逆向きで弱め合う），**18.**（i）②（ii）⑥（iii）③，**19.**（i）④（双極子モーメントがあるもの）（ii）②（分極率が球対称で異方性がない），**20.** ⑥⑩（$\Delta J=\pm 2$ を用いる．純回転遷移では②④⑥⑧．回転準位として可能なものは，$J=1$ ②，$J=2$ ⑥，回転 Raman 線の間隔は，回転線の間隔の2倍になる），**21.** ①（無極性分子の②⑤⑥も分子の対称性を破る振動によって極性が生じる），**22.** ③⑥⑫⑭，**23.** ②（反強磁性体にも微視的には反対向きの磁化が発生するが，隣接する正方向の磁化によって打消され，全体としての磁化は正方向に生じる），**24.** ③（IR は赤外分光法を表わす），**25.** ③（吸光度＝ϵcl），**26.** ③，**27.** ②，**28.** ①，**29.** ①＞③＞②＞⑥＞④＞⑤（蛍光を発する最低励起一重項状態よりも，リン光を発する最低励起三重項状態の方が励起エネルギーが小さい），**30.** ②（①はスピン多重度の等しい状態間の無放射過程），**31.** ③，**32.**（i）③（ii）①（iii）②（iv）④，**33.** ①

［☆☆］

34.　$0.0110\times(0.9890)^5\times6=0.0624489$　（答）6.24％

35.　$M/Q=12\sim16$ のピークの主成分は，$C^+, CH^+, CH_2{}^+, CH_3{}^+, CH_4{}^+$ であり，12 を除き，$^{13}CH_{n-1}{}^+$ の成分を少し含む．その割合は，^{13}C の存在比を x として，$^{12}CH_{n-1}{}^+$ の $x/(1-x)$ 倍になる．x の近似値は，$1494\times x/(1-x)=16.6$ より，$x=0.01098$ と見積もられる．解くべき方程式は，$\left(1494-\left(1320-\left(298-\left(154-56\times\frac{x}{1-x}\right)\times\frac{x}{1-x}\right)\times\frac{x}{1-x}\right)\times\frac{x}{1-x}\right)\times\frac{x}{1-x}=16.6$ であるが，x は小さいから x^3 以上を無視すると，次式が得られる．$1494(1-x)x-1320x^2=16.6(1-x)^2$．これより，$x=0.0111$．　（答）1.11％

36.　相対原子質量の値は H, C, N, O のうち，O 原子のみが整数値より少し小さいため，（i）には O 原子が含まれていることがわかる．（i）$^{12}C^{16}O$，（ii）$^{14}N_2$，（iii）$^{12}C_2{}^1H_4$

37.　$u_m : \bar{u} : u_{rms} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.225$

38.　Cl^- と K^+ は同電子数の系であるから同等とみて単純立方格子を適用．

（i）　$d = 0.154/(2\sin 14.2°) = 0.314$ nm

（ii）　$2\times0.314\times\sin\theta = 2\times0.154.$　　$\theta = 29.37°$

39.　He 型 $(1s)^2$ Be^{2+}, B^{3+}，Ne 型 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ F^-, Na^+, Mg^{2+}，Ar 型 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ S^{2-}, Cl^-．イオン半径の大きい順：$S^{2-} > Cl^- > F^- > Na^+ > Mg^{2+} > Be^{2+} > B^{3+}$

40.　$H^{35}Cl$（21.185 cm^{-1}），$H^{37}Cl$（21.153 cm^{-1}）　　**41.**　0.9136 Å

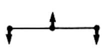
42.　$R_{C-O}=1.16$ Å, $R_{C-S}=1.56$ Å［コメント：実際には，$J=1\sim J=2$ 以外の多数の回転スペクトル線のデータを利用して，平均操作により，慣性モーメント（または回転定数）を決めるため，もっと精密な値が求められる．］

43.　ヒント：正四面体型 CXY_3 の場合，直線型 Y-C-X と同じになる．（i）1.81 D（実測 1.60 D），（ii）1.81 D（実測 1.82 D），（iii）$1.81\times2\times\cos(109.47/2) = 2.09$ D（実測 1.96 D）

44.　ヒント：ベンゼンは対称コマ．選択則は $\Delta K=0$．測定された慣性モーメントは $I_\perp$．式（3. 143）を参照し，連立方程式を解く．

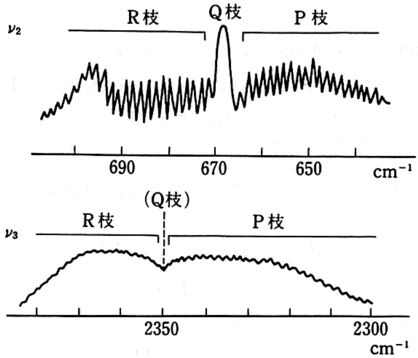
$$R_{C-C} = 1.397\ \text{Å},\quad R_{C-H} = 1.084\ \text{Å}$$

45.　ν_1（対称伸縮振動，1340 cm^{-1}） Raman 活性，赤外不活性

ν_2（変角振動，667 cm^{-1}）  Raman 不活性，赤外活性

ν_3（逆対称伸縮振動，2349 cm^{-1}） Raman 不活性，赤外活性

［コメント：ν_2 は縮重振動，紙面の上下に変形する変角振動もある．CO_2 分子は対称中心をもつため，交互禁制則が適用される．ν_2 の運動は，双極子モーメントの向きと直交し，Q 枝が突出した振動回転スペクトルを与える．ν_3 の場合は両者が平行し，Q 枝が欠けたスペクトルを与える．図参照．］



CO_2の赤外スペクトル

46.　$\Delta E_v = E_v - E_{v-1} = h\nu - 2x_e h\nu v$（$v = 1, 2, 3, 4$）

v	1	2	3	4
$(\Delta E_v)/cm^{-1}$	2585.6	2481.5	2377.4	2273.3

ΔE_v を v に対してプロットするとよい直線になる．これより以下の値を得る．

$(h\nu)$　　2689.7 cm^{-1}

$(x_e h\nu)$　　52.05 cm^{-1}　（x_e は非調和定数）

$D_e = (h\nu/4x_e)$　　34747.77 cm^{-1}　（答）4.31 eV

$E_0 = \frac{1}{2}h\nu - \frac{1}{4}x_e h\nu$　　1331.84 cm^{-1}，　0.165 eV（零点振動エネルギー）

$D_0 = D_e - E_0$　　33415.93 cm^{-1}　（答）4.14 eV

［コメント：本問は Morse ポテンシャルの公式による二原子分子の解析例.］

47.　式 (5.50) を用い，$e^x = \sum_{n=0}^{\infty}(x^n/n!)$ の関係を使うと，$d(\Delta Q) = \exp[-(\Delta Q)^2/2]$．$d(0)=1, d(1)=0.607, d(2)=0.135, d(3)=0.011$．［コメント：$\Delta Q=0$ では 100% が 0-0 に集中，$\Delta Q=2$では 13.5% が 0-0 で残りは振動励起されたバンドに食われる．F_{n0} の和の公式 $\sum_n F_{n0} = F_{00}\exp[(\Delta Q)^2/2]$ は，振動プログレッションの最初のいくつかから，全バンド強度を見積るときに役立つ.］

48.　(i)　速度 v で遠ざかるとき，$\Delta\lambda = \lambda v/c$．$v = (\Delta\lambda/\lambda)c = 1.2\times10^3$ km s^{-1}

(ii)　$\Delta\lambda = 2(\lambda/c)(2kT\ln2/m)^{1/2}$ を用いる．$T = 1.4\times10^4$ K

49.　ヒント：各成分がそれぞれ Maxwell 分布に従うと考える．

(i)　$\overline{u^2} = \sum_{i=1}^{n} x_i \int_0^{\infty} u_i^2 f_i(u_i)\,du_i = \sum_{i=1}^{n} x_i \overline{u_i^2} = \sum_{i=1}^{n} x_i\left(\frac{3kT}{M_i}\right)$．$u_{rms}$

$$= \left[3kT\sum_{i=1}^{n}(x_i/M_i)\right]^{1/2}$$

(ii)　$\bar{\varepsilon} = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot \frac{1}{2} m_i \overline{u_i^2} = \frac{3}{2}kT\sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{3}{2}kT.$

50. 比誘電率 ϵ/ϵ_0 を測定し，密度 ρ とモル質量 M（モル体積 $V_m=M/\rho$）を用いる．（i）⑤（ii）④（iii）①（iv）②（v）③ 理由：勾配が双極子モーメントの2乗に比例するから，双極子モーメントの大きい順に，①②③が HCl, HBr, HI に対応する．N_2 と H_2 は無極性ゆえ，勾配が0になる．曲線を $T^{-1}\to 0$ に延長すると，縦軸の切片は分子の分極率に比例するが，その大きさは分子の体積にほぼ比例するから，$N_2>H_2$ となるはず．よって④が N_2，⑤が H_2．

［☆☆☆］

51. （i）② プログレッションが長いから，結合性または反結合性が強い．波数の大幅な低下により，結合性が強いとわかる．π 結合性の縮重軌道．結合性の強いこの軌道から電子が1個ぬけると，核間距離は伸びる．［N_2, 1.09769 Å→$N_2{}^{+2}\Pi_u$, 1.1749 Å, $\varDelta r=0.0772$ Å］

（ii）③ 波数の増加があるから反結合性軌道．各原子上で外向きの sp 混成を作り，それらが反結合的に混合してできる．この軌道から電子が1個ぬけると，反結合性の低下により，核間距離は少し短くなる．［$N_2\to N_2{}^{+2}\Sigma_u{}^+$, 1.074 Å, $\varDelta r=-0.024$ Å］

（iii）① 波数の低下は②よりも小さいから，弱い結合性軌道と推定される．各原子上の sp 混成軌道が，③に対応する軌道と異なり，同位相で結合的に混合してできる．弱い結合性をもつため，イオン化状態では核間距離が少し長くなる．［$N_2\to N_2{}^{+2}\Sigma_g{}^+$1.11642 Å, $\varDelta r=0.0188$ Å］

52. （i） 共役系（π 電子系）を長さ a の1次元の箱と考えて，これに電子が収容されるものとする．π 電子数を $2k$ とすると，Pauli の原理より，k 番目の電子準位が HOMO に，$k+1$ 番目が LUMO に相当し，HOMO → LUMO 遷移が最長波長遷移の吸収帯（$\lambda_{\max}$ に対応）を与える．$E_n=n^2h^2/(8ma^2)$, $\varDelta E=E_{k+1}-E_k=(2k+1)^2h^2/(8ma^2)$ となるから，$\lambda_{\max}=c/(\varDelta Eh)=8mca^2/h(2k+1)$．$a$ は π 電子数 $2k$ の増加とともに大きくなるから，$a=2kl+b$ とおくと，$\lambda_{\max}=(8mc/h)(2kl+b)^2/(2k+1)$．これは k の単調増加関数．一般に，k は共役系の鎖に含まれる二重結合の数に相当し，l は炭素原子1個当りの箱の長さを表わす．定数 b は π 電子が両端の二重結合の外側にも少しはみ出て広がる効果を含む正の量であると考えてよいから，ここでは $b=\frac{1}{2}l+\frac{1}{2}l=l$ とおく．以上より，$\lambda_{\max}=(8mcl^2/h)(2k+1)$ となる．共役二重結合の数 k が2倍になると，$\lambda_{\max}$ はほぼ2倍に増加する．

（ii） ヒント：遷移モーメント $(\boldsymbol{m})_x=-e\int\Psi_{k+1}{}^*x\Psi_k dx$ を計算し，振動子強度 f の k 依存性を調べる．$\Psi_k=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{k\pi x}{a}$，$(\boldsymbol{m})_x=-(8ea/\pi^2)k(k+1)/(2k+1)^2$．$a=2kl+b=(2k+1)l$ とすると，$|\boldsymbol{m}|=(64e^2/\pi^4)k^2(k+1)^2/(2k+1)^2$．$f=(8\pi^2m\nu/3he^2)|\boldsymbol{m}|^2=(4/3\pi^2)(2k)^2(2k+2)^2/(2k+1)^3$．長さ（$k$）が増すと，振動

子強度 f がそれにほぼ比例して増加するため，モル吸光係数もそれにつれて増加する．［コメント：単純な考えでは，二重結合が増すほど発色団がふえるから色が濃くなる．共役系が長くなると遷移モーメントが大きくなることはすぐ予想できるが，振動子強度の式に含まれる遷移エネルギー（振動数）は逆に小さくなるから，吟味が必要．$k \to k+2$ の遷移モーメントは消える．箱の中の粒子の双極子遷移の選択則を考えてみよ．］

53.　π 電子数（二重結合の数の 2 倍）を n とすると，$\Delta E = 4|\beta| \sin \dfrac{\pi}{2n+1}$ となる．これより，$\Delta E/|\beta|$ の値は，（i）2，（ii）1.236，（iii）0.890，（iv）0.695．これと $(\lambda_{\max})^{-1}$ とのプロットはよい直線にのる．これより，$\lambda_{\max}$（ヘキサトリエン）＝260 nm を得る（実測 251 nm）．［コメント：実験から $|\beta|$ を求めて合わせようとしても合わない．プロットが原点を通らないことに注意せよ．］

54.　電場と分子に固有の双極子モーメントのなす角が θ であるときの位置エネルギー U は，$U = -\mu E \cos\theta$．θ と $\theta + d\theta$ の間の角度の配向をもつ分子の割合は，Boltzmann の分布則により，$\exp(\mu E \cos\theta/kT)\ 2\pi \sin\theta d\theta$ に比例するから，求める平均値は次式で与えられる．

$$\mu_0 = \frac{\int_0^{\pi} \mu \cos\theta \exp(\mu E \cos\theta/kT) 2\pi \sin\theta\, d\theta}{\int_0^{\pi} \exp(\mu E \cos\theta/kT) 2\pi \sin\theta\, d\theta}$$

ここで，$\mu E/kT = x$, $\mathcal{L}(x) = (e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x}) - x^{-1}$ とおくと，$\mu_0 = \mu \mathcal{L}(x)$．［P. Langevin により導かれた．$\mathcal{L}(x)$ を Langevin 関数という．］μE は通常の（強電場，極低温などの特殊な条件を除く）条件では kT よりも小さいとしてよいから，$e^{\pm x}$ を x について展開すると，$\mathcal{L}(x) = \dfrac{1}{3}x$ となる．これより，$\mu_0 = (\mu^2 E/3kT)$ が得られる．

55.　（i）（解法 I）　セルの入射面からの距離 x において光が当たる部分の面積を $S(x)$ とすると，$x=0$ で $S(0) = S_0$，x の増加とともに $S(x)$ は単調に減少する．Δx だけ進む間に，$N \cdot (\Delta x/l)$ 個の粒子が $S(x)$ の変化（減少）ΔS に寄与する．Δx が十分に小さいときは，2 個の粒子が光の進行方向で重なることはないから，それぞれの粒子が独立に ΔS に寄与する．ただし，すでに光が当らなくなっている部分に位置する粒子は ΔS に寄与しない．距離 x において光の当る部分の割合は $S(x)/S_0$ であり，これに $N(\Delta x/l)$ をかけると ΔS に寄与する粒子数になる．各粒子はその断面積 πr^2 ずつ $S(x)$ を減少させるから，正味の ΔS は次のように表わされる．

$$\Delta S = -(S(x)/S_0) \cdot N(\Delta x/l) \cdot \pi r^2$$

$\Delta x \to dx$, $\Delta S \to dS$ とすると，$S^{-1} dS = -(N\pi r^2/S_0 l)\, dx$．これを積分し，$S(0) = S_0$ を用いると，$S(x) = S_0 \exp(-N\pi r^2 x/S_0 l)$．$Q = I_0 S(l)$, $Q_0 = I_0 S_0$, $T = Q/Q_0$ より，$T = \exp(-N\pi r^2/S_0)$ が得られる．

（解法 II）　セルの入射面を粒子の断面よりも十分に微小な部分に分割して考え

る．こうすると，各部分の透過光強度は I_0（光が通過する）かまたは 0（光がしゃ断される）のいずれかに等しいと考えてよい．そのどちらになるかは，個々の粒子によってしゃ断されるか否かに依存する．各粒子の位置関係に強い相関がなく，他の粒子の位置によって着目する位置のしゃ断確率が左右されないとすると，各粒子による入射光の “on-off” は独立事象とみなされる．1個の粒子による “on” の確率は $(1-\pi r^2/S_0)$ であるから，N 個の粒子については $(1-\pi r^2/S_0)^N$ の確率で光が当たる．よって，

$$Q/Q_0 = (1-\pi r^2/S_0)^N$$

$\pi r^2/S_0$ は非常に小さいからこれを $-x$ とおき，公式 $\ln(1+x)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n-1}}{n}x^n$ を用い，x の高次項を無視して，$\ln(1+x)=x$ とする．これより，

$$\ln(Q/Q_0) = Nx, \quad T = Q/Q_0 = e^{Nx} = \exp(-N\pi r^2/S_0)$$

［コメント：以上のほかにも種々のモデルによる解法が考えられる．］

（ii） $\log_{10}(I_0/I)=\log_{10}(Q_0/Q)=-\log_{10}T=(\log_{10}e)(N\pi r^2/S_0)$．
$\epsilon cl=(\log_{10}e)L\pi r^2(N/S_0lL)l=(\log_{10}e)(N\pi r^2/S_0)$．よって，
$\log_{10}(I_0/I)=\epsilon cl$．

（iii） r は cm 単位では，$\epsilon=10^{-3}(\log e)L\pi r^2=10^{-3}\times(\log 2.718)\times(6.022\times10^{23})\times(3.1416)\times(1\times10^{-8})^2=8.22\times10^4/10^3\ \mathrm{cm^2mol^{-1}}$［コメント：半径数Å程度の分子の強い吸収帯のモル吸光係数は，10^5 程度の値をもつ．図 5.9 参照.］

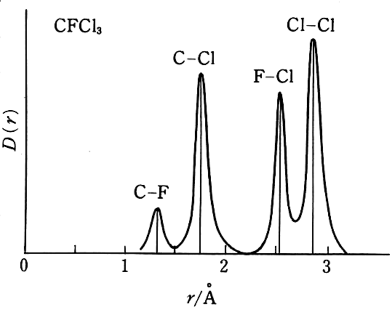
56. ヒント：$D(r)$ には原子対に対応するピークが現われる．

（i） CH_4 と同様の正四面体構造．

（ii） CF_4 は正四面体型であるから，原子間距離は (C-F)：(F-F)＝1：1.63. 表より，この比に近い組合せを探すと，①：③＝1.62，②：④＝1.45，①：④＝1.91．よって，①と③がそれぞれ，C-F と F-F に対応する．

（iii） 残る②と④は，C-Cl と F-Cl のいずれかに対応するが，CF_4 の F 原子1個が Cl 原子で置換されたと考えると，∠FCCl は正四面体角に近いと推定され，(C-Cl)＜(F-Cl)．よって，②が C-Cl，④が F-Cl に対応する．表の r の値を各々の原子間距離として計算すると，∠FCCl＝109.8°，∠FCF＝108.6°．

ピーク	r/Å	強度 CF_3Cl	強度 $CFCl_3$
C-F	1.328	10×9×3＝270	10×9×1＝90
C-Cl	1.751	10×12×1＝120	10×12×3＝360
F-F	2.157	9×9×3＝243	0
F-Cl	2.539	9×12×3＝324	9×12×3＝324
Cl-Cl	2.859	0	12×12×3＝432



（iv）　C-F, C-Cl, F-Cl の距離はほぼ変化しないと予想される．（ii）で，∠FCCl と ∠FCF の正四面体角からのずれは小さいから，$D(r)$ の予想には正四面体角を用いてもよいと考えられる．そうすると，(Cl-Cl)＝2.859 Å と見積られる．

強度は一般に各原子に固有な原子散乱能の積に比例する．CF_3Cl のデータを解析すると，原子散乱能は，Cl : C : F＝12 : 10 : 9 の関係になっていることがわかる．これを用いて，$CFCl_3$ の $D(r)$ の強度分布を推定すると表に示す結果が得られ，$D(r)$ の概形は図のようになる．

57. （i）　A : CH_3COCH_3，B : $F_3CCOOC_2H_5$

（ii）　同等な2個のメチル基のC原子は①に，CO基のC原子は②に対応し，数の比から強度比が説明される．

（iii）　C1s 軌道のエネルギーは，陰性の強いO原子が隣りにあると，陽性の強いH原子が隣りにある場合よりも低くなり，イオン化エネルギーは増加する．

（iv）　Bに含まれる4種のC原子にエチル基の端から順に1～4の番号を付し，隣接原子数を調べると右表のようになる．電気陰性度は H＜C＜O＜F の順に増加するから，対応するピークは右表の最後に示したようになる．

順番	H	C	O	F	ピーク
1	3	1	0	0	③
2	2	1	1	0	④
3	0	1	2	0	⑤
4	0	1	0	3	⑥

58. （i）　① Ne，② HF，③ H_2O，④ NH_3，⑤ CH_4

（ii）　内殻 1s 軌道

（iii）　② 主としてF原子の 2s 軌道からなるが，これに H1s が同位相で少し混じり，さらに，H1s に対して F2p（H原子方向のもの）が同位相で少し混じってできる（図 4.30 の 2σ 参照）．⑤主としてC原子の 2s 軌道からなり，4個のH原子の 1s 軌道がすべて同位相で少し混じってできる．C 2p 軌道は対称性により，混じってこない．

（iv）　(D)　Ne の 2p 軌道のイオン化によるピークが現われる．$(2p)^5$ の電子配置から，$^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ の二つの状態が生じる．2p 副殻が半占以上であるから，$^2P_{3/2}$ の方がエネルギーが低く，イオン化エネルギーも小さい．そのためスペクトル図中では，左側に現われる．縮重度は $(^2P_{3/2})$: $(^2P_{1/2})$＝4 : 2＝2 : 1 となるから，左側（低イオン化エネルギー）のピークが右側の約2倍になる．［コメント：第2章の問 74，Ar の紫外光電子スペクトルを参照せよ．］

(E)（図 5.11 を参照せよ．ただし，横軸の左右が本問と逆．）

59. z 軸上の配位子が遠ざかるにつれて，これによる静電反発力が減少するから，すべての d 軌道が安定化される．そのうち，z 軸方向への広がりが大きい軌道ほど，この効果が大きいため，以下のような傾向が生じる．

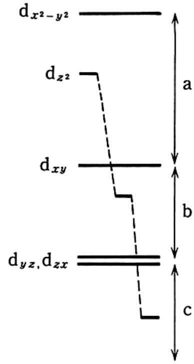
（1）　d_{yz}, d_{zx} は同等で，縮重は解けない．

（2）　d_{yz}, d_{zx} は d_{xy} よりも安定化し，間隔は広がる．

（3）　d_{xy} は $d_{x^2-y^2}$ より安定であるが，z 軸上の配位子の効果は両者同等に受けるため，これらの間隔は変化しない（図 5.7 において，$\Delta_3=\Delta$）．

（4）　d_{z^2} は $d_{x^2-y^2}$ より安定化し，間隔は広がる．

以上の (1)～(3) より，無限遠まで配位子が離れ去った正方形型の準位の相対順序は図のようになる．ただし，d_{z^2} の準位は，中心原子と配位子の距離に依存して変化し，図の a～c のどこになるか特定できない．［コメント：x-y 面内の配位子が近くにあると，d_{z^2} の x-y 面内の電子分布が斥力を受けるため，図の a の領域に入る．十分に遠いときは，c の領域になる．本によって種々に異なる図が示されている．上の解は，d 軌道の電子分布が最大となる距離に比べて，配位子は十分遠くにある場合を想定している．もっと精密な取扱いは d 軌道の波動関数を用いて行われる[21]．］

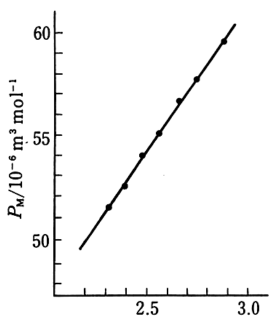


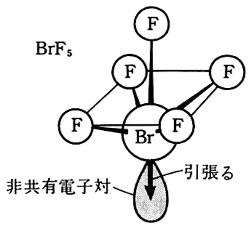
正方形型の d 準位

60. （i）　ヒント：式 (5.27) を用いる．M/ρ は気体のモル体積 V_m に等しく，理想気体を仮定すると，$V_m=22.42\times T/273.2\,(10^{-3}\,m^3)$ となる．$\epsilon_r+2=3$ として構わない．$P_M=\dfrac{\epsilon_r-1}{3}\cdot\dfrac{22.42\,T}{273.2}\times10^{-3}\,(m^3\,mol^{-1})$ を計算する．

（ii）　グラフの直線の傾斜より，$(L\mu^2/9k\epsilon_0)=0.01407$．$\mu=5.07\times10^{-30}$ C m．

（iii）　Br-F に近い双極子モーメントをもつから，PCl_5 と同じ三方両錐型ではなく，四角錐型に近いと考えられる．正八面体型の sp^3d^2 混成軌道に Br 原子の 7 個の価電子が入ると，不対電子が 5 個，非共有電子対が一つできるため，結合様式は正四角錐型になる．そのため，正四角形の各頂点に向かう Br-F 結合の結合モーメントは互いに打消し合って消える．垂直な Br-F 結合の結合モーメントは消えずに残る．BrF_5 の双極子モーメントは，BrF のそれと比べて 5.07/4.30＝1.18 倍になっていてやや大きい．このずれは，Br 原子が 4 個の F 原子の平面に対し，残る一つの F 原子と反対の側へ落ち込んでいると考えると説明がつく．



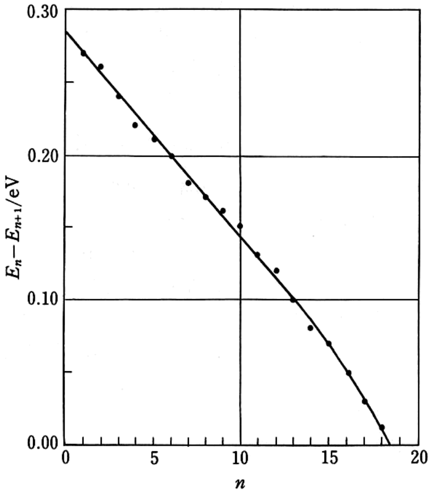


このような変形は，非共有電子対が結合電子対よりも強く核をその電子分布の方へ引きつけるために起こる．このことは，NH_3 の結合角 ∠HNH が正四面体型より少し小さくなることなどから裏付けられる．［コメント：四角形の対角線に相当する F-Br-F の角度は実際に 180° よりも小さくなり，約170° であることが知られている．T 字型分子の ClF_3 も同じ理由で，少しだが个型に変形し，∠FClF は 175° になっている．］

61.　(i)　$I_v = 21.22 - 5.26$（ピーク 3）$= 15.96$ eV，$I_a = 21.22 - 5.79$（ピーク 1）$= 15.43$ eV．

(ii)　ピークの間隔 $E_n - E_{n+1}$ を n に対してプロットすると，図のように間隔が減少して，$n = 19$ では解離極限にほぼ到達していることがわかる．

$D_0(H_2^+) = 5.79 - 3.14 = \underline{2.65 \text{ eV}}$



(iii)　$H_2 + 21.22 \text{ eV} = H + H^+ + e^- + 3.14 \text{ eV}$…①

$H = H^+ + e^- - 13.60 \text{ eV}$…②

$H_2 = 2H - D_0(H_2)$…③

①−②と③の比較より，

$D_0(H_2) = 21.22 - 3.14 - 13.6 = \underline{4.48 \text{ eV}}$

(iv)　ピーク間隔のプロットを $n = 0$ まで外挿すると，およそ 0.285 eV となるので，この $\frac{1}{2}$ 倍を求める．$Z(H_2^+) = 0.285 \div 2 = \underline{0.14 \text{ eV}}$

(v)　H_2^+ と D_2^+ の結合エネルギー D_e は等しいと考えてよいから，解離エネルギーの差は，零点振動のエネルギー Z の差に等しい．振動数は質量の平方根に

反比例するから，$Z(D_2^+)=Z(H_2^+)\times\frac{1}{\sqrt{2}}=0.14\div1.4=0.10$ eV.

$D_e = D_0(H_2^+)+Z(H_2^+) = D_0(D_2^+)+Z(D_2^+)$

$D_0(D_2^+)=D_0(H_2^+)+Z(H_2^+)-Z(D_2^+)=2.65+0.14-0.10=\underline{2.69\text{ eV}}$

［コメント：Morseポテンシャルを用いて解析してもよい．ピーク番号nと振動量子数vとは，$n=v+1$の関係にある．$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e h\nu$. $\Delta E_v=E_{v+1}-E_v=h\nu-2h\nu x_e(v+1)$．図の切片と傾斜より，$h\nu=0.285$ eV, $2h\nu x_e=0.0143$ eV．$x_e=h\nu/4D_e$より，$D_e=2.84$ eV．$Z(H_2^+)=\frac{1}{2}h\nu-\frac{1}{4}h\nu x_e=\underline{0.14\text{ eV}}$．$D_0(H_2^+)=D_e(H_2^+)-Z(H_2^+)=\underline{2.70\text{ eV}}$．$D_0(H_2^+)$の正確な実測値は2.648 eVであり，グラフのプロットから解離極限を推定する方がより正確である.］

(vi) ヒント：$n=3(v=2)$のピーク強度が最大であることに注目する．結合性軌道の電子の離脱によるため，核間距離はH_2よりも伸びる.

平衡点からのずれは大きくないので調和振動子の近似を用い，式(5.50)を使うと，$F_{20}/F_{00}=[(\Delta Q)^2/2]^2/(2!)=2.16$．これより，$\Delta Q=2.04$．式(5.51)より，$\Delta Q=2\pi(\mu\nu/h)^{1/2}\Delta r$．$\Delta r=3.48\times10^{-11}\text{m}=0.35$ Å．$r(H_2^+)=0.74+0.35=\underline{1.09\text{ Å}}$（実測値は1.06 Å）

6章 分子の集団 解答・解説

［☆］

1. ⑥，**2.** ④，**3.** ②，**4.** ⑤，**5.** ②③④⑥，**6.** ③，**7.** ①，**8.** ①，**9.** ①③（混合物試料成分の吸着性の差異を利用して，各成分を弁別・分離する方法を吸着クロマトグラフィーという），**10.** ⑥⑧⑩

［☆☆］

11. (i) ヒント：$dP/dV=0$より，$RT_c/(V_c-b)^2=2a/V_c^3$

$d^2P/dV^2=0$より，$RT_c/(V_c-b)^3=3a/V_c^4$

コメント：臨界温度で気体を圧縮すると，臨界圧に達したところで急激に液化が起こる．気体を液化するためには臨界温度以下の温度で加圧しなければならない.

(ii)

	T_c/K	P_c/atm	V_c/l mol^{-1}
He	5.18(5.3)	2.24(2.26)	0.0711(0.0577)
H_2	33.12(33.2)	12.77(12.8)	0.0798(0.0752)
N_2	128.36(126.0)	33.67(33.5)	0.1173(0.0900)

カッコ内は実測値

12.　コメント：谷の深さ，平衡距離を求め，その変化を比べると興味深い．

13.　コメント：$n=12, m=6$ の場合は，$U(R)=D_e\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]$ と書ける．

14.　(i)　(1)—①，(2)—③，(3)—②

(ii)　カテコールは分子内水素結合を作り，分子間には水素結合を作りにくいのに対して，他の異性体では分子内水素結合はできずに分子間水素結合を作る．分子間水素結合は沸点を高める効果をもつため，カテコールのみ沸点が低い．

(iii)　カテコールとヒドロキノンは，それぞれ，分子内水素結合と分子間水素結合を形成し，そのため，後者の方が融点が高い．レソルシノールは，結晶中での分子配向が分子間水素結合ができやすい位置にならないため，融点に対する分子間水素結合の効果がほとんど現われない．

15.　(i)　①（①～⑥の順に濃度が増加する．）

(ii)　水素結合していない *t*-ブタノール分子の O-H 伸縮振動．

(iii)　分子間水素結合した二量体の O-H 伸縮振動．

(iv)　分子間水素結合した多量体の O-H 伸縮振動．多量体の構造は一定せずに種々のものが存在し，また，特定の構造をもつものの寿命は短いため，幅の広い吸収帯となる．

［☆☆☆］

16.　(i)　I の値を $1/\lambda_{\max}$ に対してプロットするとほぼ直線になる．これは，$h\nu=\epsilon(\mathrm{LUMO};\mathrm{A})-\epsilon(\mathrm{HOMO};\mathrm{D})$ が近似的に成立し（ϵ は軌道エネルギー），$hc/\lambda_{\max}=$(電子親和力；A)$-$(イオン化エネルギー；D) の関係がほぼ成立するためである．プロットより①の値は，$I=8.0$ eV (実測 8.025 eV)．［コメント：テトラシアノエチレンが受容体．ベンゼンにメチル基がつくと，HOMO が押上げられて I の値が減少し，より強い供与体となる．］

(ii)　溶液中の各成分濃度を [A], [D], [C] で表わすと，質量作用の法則より，$K=[\mathrm{C}]/[\mathrm{A}][\mathrm{D}]$，また，Lambert-Beer の法則より，

$$Q=\epsilon_{\mathrm{A}}[\mathrm{A}]l+\epsilon_{\mathrm{D}}[\mathrm{D}]l+\epsilon_{\mathrm{C}}[\mathrm{C}]l.$$

初期濃度 a, d と各成分濃度の間には次式が成り立つ．

$$a=[\mathrm{A}]+[\mathrm{C}],\quad d=[\mathrm{D}]+[\mathrm{C}]$$

$d\gg a$ であるから，[D] はほとんど変化せず，$[\mathrm{D}]=d$ とおいて構わない．$K=[\mathrm{C}]/(a-[\mathrm{C}])d$, $[\mathrm{C}]=Kad/(1+Kd)$ となる．これを用いると，$Q=\epsilon_{\mathrm{A}}\left(a-\frac{Kad}{1+Kd}\right)l+\epsilon_{\mathrm{D}}dl+\epsilon_{\mathrm{C}}\left(\frac{Kad}{1+Kd}\right)l$．これより，証明すべき式が導かれる．

(iii)　波長をうまく選んで $\epsilon_{\mathrm{A}}=0, \epsilon_{\mathrm{D}}=0, \epsilon_{\mathrm{C}}\neq 0$ となるならば，$la/Q=(K\epsilon_{\mathrm{C}})^{-1}d^{-1}+\epsilon_{\mathrm{C}}^{-1}$．$d$ を変えて Q を測定すると，左辺の量は d^{-1} に対して直線になるから，その傾きより $(K\epsilon_{\mathrm{C}})^{-1}$ が，また切片より $\epsilon_{\mathrm{C}}^{-1}$ が求められ，平衡定数 K が求めら

れる．$\epsilon_A \neq 0, \epsilon_D \neq 0$ の場合には，それぞれ純粋な溶液を用いて，$Q_A = \epsilon_A[A]l$, $Q_D = \epsilon_D[D]l$ より，ϵ_A, ϵ_D を求める．次に，

$$\frac{a}{Q/l - \epsilon_A a - \epsilon_D d} = \frac{1}{K(\epsilon_C - \epsilon_A)}\frac{1}{d} + \frac{1}{\epsilon_C - \epsilon_A}$$

について，（左辺）対（d^{-1}）のプロットを行い，K を求める．

［コメント：(iii) のグラフによる平衡定数の決定は，**Benesi-Hildebrand 法**とよばれる．さらに平衡定数の温度変化を調べることにより，熱力学の関係式を用いて，会合体の結合エネルギーが求められる．］

17. 相互作用エネルギーは次のように書ける．

$$E_{AB} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}(r_{AB}{}^{-1} + r_{12}{}^{-1} + r_{1B}{}^{-1} + r_{2A}{}^{-1})$$

ここで，$R = r_{AB}$ とおき，次式を用いた．

$$r_{12} = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2]^{1/2}$$
$$r_{1B} = [x_1{}^2 + y_1{}^2 + (z_1 - R)^2]^{1/2}$$
$$r_{2A} = [x_2{}^2 + y_2{}^2 + (z_2 + R)^2]^{1/2}$$

条件より，$R \gg x_i$ などが成り立つから，次の公式を用いて，R^{-1} で展開する．

$$(1+x)^{1/2} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{3}{8}x^2 - \cdots$$

これより，以下の近似式が得られる．

$$r_{12}{}^{-1} = R^{-1}\left[1 - \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 - 2(z_1 - z_2)^2 - 2R(z_1 - z_2)}{2R^2}\right]$$
$$r_{1B}{}^{-1} = R^{-1}\left[1 - \frac{x_1{}^2 + y_1{}^2 - 2z_1{}^2 - 2Rz_1}{2R^2}\right]$$
$$r_{2A}{}^{-1} = R^{-1}\left[1 - \frac{x_2{}^2 + y_2{}^2 - 2z_2{}^2 + 2Rz_2}{2R^2}\right]$$

これらを最初の式に代入し，整理すると証明すべき式が得られる．

［コメント：展開のところで無視した R^{-4}, R^{-6} の項を考慮すると，それぞれ双極子-四極子および四極子-四極子相互作用に対応する相互作用エネルギーが求められる．］

18. 電場 $\mathcal{E}$ のもとで分極率 α の原子に誘起する電気双極子モーメント $\mu(\mathcal{E})$ は，$\mu(\mathcal{E}) = \alpha\mathcal{E}$ と表わされる．電気双極子モーメントの演算子 $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i Q_i \boldsymbol{r}_i$ の電場方向の成分を $\hat{\mu} = \sum_i Q_i z_i$ とすると，電場のもとでの Hamilton 演算子は，$\hat{H}' = -\hat{\mu}\mathcal{E}$ を摂動として含み，$\hat{H} = \hat{H}^\circ + \hat{H}'$ と表わされる．摂動法によると，摂動を 2 次まで考慮した系のエネルギー E は，基底状態 n について，次のように表わされる（式 (3.40) 参照）．

$$E_n = E_n{}^\circ + H'_{nn} + \sum_{j(j \neq n)} H'_{nj}H'_{jn}/(E_n{}^\circ - E_j{}^\circ)$$

ここで，$H'_{ij} = \int \Psi_i{}^{\circ *}\hat{H}'\Psi_j{}^\circ dq$ であり，ここでは以下のようになる．

$$H'_{nn} = \int \Psi_n{}^{\circ *}(-\hat{\mu}\mathcal{E})\Psi_n{}^{\circ}dq = -\mathcal{E}\int \Psi_n{}^{\circ *}\hat{\mu}\Psi_n{}^{\circ}dq = -\mathcal{E}\mu_{nn}{}^{\circ} = 0$$

$$H'_{nj} = -\mathcal{E}\int \Psi_n{}^{\circ *}\hat{\mu}\Psi_j{}^{\circ}dq = -\mathcal{E}\mu_{nj}{}^{\circ}$$

よって，E_n の $\mathcal{E}$ 依存性として次式が得られる．

$$E_n = E_n{}^{\circ} + \sum_{j(j \neq n)} [\mu_{nj}{}^{\circ}\mu_{jn}{}^{\circ}/(E_n{}^{\circ} - E_j{}^{\circ})]\mathcal{E}^2 \qquad (1)$$

ここで，Hellmann-Feynman の定理を用いると（式（3. 145）参照），

$$\partial E_n/\partial\mathcal{E} = \int \Psi_n{}^*(\partial\hat{H}/\partial\mathcal{E})\Psi_n dq = -\mathcal{E}\int \Psi_n{}^*\hat{\mu}\Psi_n dq = -\mathcal{E}\mu_{nn}(\mathcal{E})$$

この $\mu_{nn}(\mathcal{E})$ は，電場のもとで誘起された双極子モーメントであるから，$\alpha\mathcal{E}$ に等しい．よって，式（1）を $\mathcal{E}$ で微分し，次式を得る．

$$\alpha = 2\sum_{j(j \neq n)} [\mu_{nj}{}^{\circ}\mu_{jn}{}^{\circ}/(E_j{}^{\circ} - E_n{}^{\circ})]$$

ここで分母の（$E_j{}^{\circ} - E_n{}^{\circ}$）をイオン化エネルギー I で置き換えると，

$$\alpha = \frac{2}{I}\sum_{j(j \neq n)} \mu_{nj}{}^{\circ}\mu_{jn}{}^{\circ} = \frac{2}{I}\sum_{j}\mu_{nj}{}^{\circ}\mu_{jn}{}^{\circ} = \frac{2}{I}\int \Psi_n{}^{\circ *}(\hat{\mu}\hat{\mu})\Psi_n dq$$

ここで，原子は電場のない基底状態では無極性で $\mu_{nn}{}^{\circ}=0$ であることと，式（6. 19）の注を参照すると，最後の式が得られる．さらに，原子が中心対称をもつことに注意して計算を進めると，次のようになる．

$$\alpha = \frac{2}{I}\int \Psi_n{}^{\circ *}\sum_i (e^2 z_i{}^2)\Psi_n{}^{\circ}dq = \frac{2e^2}{I}\langle z_i{}^2\rangle = \frac{2e^2}{3I}\langle r_i{}^2\rangle$$

ここで，$r_i{}^2 = x_i{}^2 + y_i{}^2 + z_i{}^2$，$\langle x_i{}^2\rangle = \langle y_i{}^2\rangle = \langle z_i{}^2\rangle = \frac{1}{3}\langle r_i{}^2\rangle$ を用いた．

［コメント：極性分子では $\mu_{nn}{}^{\circ}$ が消えない．また，α はテンソル量となる．］

参　考　書

1.　ムーア 基礎物理化学 上，下 (第1版，1985) 細矢治夫，湯田坂雅子 訳 (東京化学同人)

2.　バーロー 物理化学 上，下 (第4版，1981) 藤代亮一 訳 (東京化学同人)

3.　アトキンス 物理化学 上，下 (第2版，1985) 千原秀昭，中村亘男 訳 (東京化学同人)

[以上**1**〜**3**は物理化学の国際的教科書．量子物理化学が対象とする化学現象の記述が豊富．演習問題も多い．**1**は大学2年次の1年間に学ぶことが標準とされている．その内容は，1961年の初版以来，1966年，1973年，1979年と改訂を重ねてきた**2**とほぼ重なる．この内容は，多くの大学で1年次から3年次までの間に扱っている．現代的水準では，2年終了時までに，一通り目を通しておきたい．**3** (1978年初版，1982年第2版) は，**1**，**2**と範囲はほぼ重なるが，取扱い方はやや高度で題材もより豊富．]

4.　シュポルスキー 原子物理学 I (1966)，II (1956) 玉木英彦 他訳 (東京図書)

[量子論の発展に重要な貢献をした実験とのつながりを，特に重視して量子力学を解説した名著．取り扱われている実験手法は，**4**が執筆された当時には原子物理学者が用いていたが，その多くはさらに発展し，現在では，量子物理化学の分野の研究者が，化学現象の解明のための研究手法として盛んに利用している．実験が好きな人に最適な量子力学の入門書．]

5.　朝永振一郎　量子力学 I (1980)，II (1952) (みすず書房)

[量子力学の誕生と発展の経緯を，量子電気力学の研究で名高い著者が，独特の視点から詳しく解説した名著．深くものを考えることを楽しむ余裕をもって量子力学を学びたい人に最適．]

6.　山内恭彦　量子力学 (1968) (培風館)

[量子力学の理論的要点を，数学的記述も綿密に，しかも簡潔に解説．]

7.　小出昭一郎　量子力学 I，II (1969) (裳華房)

[量子力学全般をわかりやすく解説．物理的内容を的確に効率よく把握することを目標とする人に最適．]

8.　ディラク 量子力学 (1968) 朝永振一郎，玉木英彦，木庭二郎，大塚益比古，伊藤大介 訳 (岩波書店)

[数学的技巧や関連する実験にはほとんど立ち入らずに，整然と量子力学の本

質を記述した神秘的ともいえるほどに秀麗な名著.]

9. クールソン 化学結合論 上，下（第3版，1983）R. マックイニー著，関集三，千原秀昭，鈴木啓介 訳（岩波書店）
[数式を迂回し，豊富な実例により化学結合の本質を解説したクールソンの名著を，量子化学の発展に数々の貢献をしてきたR. マックイニーが，クールソンの急逝を悼み，最新の量子化学の進歩を取り入れて書き改めた化学結合論のいうなれば決定版.]

10. マレル 量子化学（1973）神田慶也 他訳（廣川書店）
[量子化学の基礎としての量子力学を簡潔に記述し，化合物一般への応用を広く含む量子化学の先駆的教科書.]

11. 原田義也　量子化学（1978）（裳華房）
[量子力学の基礎をていねいに解説し，原子および分子への量子力学の応用を中心の課題として，大学の低学年の学生にも量子化学の基礎を自習できるようにした，格好の教科書.]

12. アトキンス 量子化学 1（1972），2（1973）土方克法 訳（みすず書房）
[分子への応用を目標にして，量子力学を詳しく解説.]

13. 坪村宏　構造物理化学（1971）（東京化学同人）
[**1〜3** とほぼ同じ水準で構造物理化学の分野を取り扱った代表的な教科書.]

14. ドッド 化学分光学（1966）近藤幸夫 訳（丸善）
[化学への応用を中心に，分光学の広い分野をカバーする貴重な教科書. 惜しいことに絶版.]

15. ハナ 化学のための量子力学（1985）柴田周三 訳（培風館）
[数学と物理学の予備知識の解説からはじめて，量子化学とその分光化学への応用の基礎をやさしく解説した入門書.]

16. 福井謙一　化学反応と電子の軌道（1976）（丸善）
[フロンティア軌道理論で名高い著者が，化学反応を電子軌道の働きに基づいて説明することを試みたもの. 著者らの研究成果を，初学者にもわかるように，図解を多くして解説.]

17. 川村尚，藤本博　量子有機化学（1983）（丸善）
[量子化学の基礎とその簡単な分子への応用をやさしく解説し，さらに，有機化合物の反応への応用の基礎を解説.]

18. 藤本博，山辺信一，稲垣都士　有機反応と軌道概念（1986）（化学同人）
[有機化合物の反応への量子化学の応用について，とくに電子軌道の働きに中心をおいて，ていねいに解説.]

19. 福井謙一　量子化学（1986）（朝倉書店）
[量子化学の基礎としての量子力学と，量子化学の理論について，とくに詳しく解説した量子化学の本格的教科書.]

20. G. M. マーフィー他　物理と化学のための数学 I（1961），II（1965）佐藤次

彦，国宗真 訳（共立出版）
[物理と化学に必要な数学的知識を要領よく解説.]

21. 米沢貞次郎，永田親義，加藤博史，今村詮，諸熊奎治　量子化学入門 上，下（第3版，1983）（化学同人）
[量子化学を応用するための入門書．下巻の内容はとくに程度が高い.]

22. 藤永茂　分子軌道法（1980）（岩波書店）
[分子軌道法について，その基礎を詳述.]

23. サボ・オストランド 新しい量子化学 上（1987），下（1988）大野公男，阪井健男，望月祐志 訳（東京大学出版会）
[量子化学の基本的計算法である分子軌道法について，現代量子化学の水準まで，多くの例題，問題によって，自然に導いてくれる絶好の教科書.]

24. 片山幹郎　レーザー化学 I, II（1985）（裳華房）
[レーザーとそれを用いる現代光化学の基礎および応用を詳しく解説.]

25. レヴィン・バーンステイン 分子衝突と化学反応（1976）井上鋒朋 訳（学会出版センター）
[反応物理化学の分野の分子動力学に関する代表的教科書.]

26. E. B. Wilson jr., J. C. Decius, P. C. Cross　Molecular Vibrations（1955）（McGraw-Hill）
[GF行列法の創始者Wilsonらによる分子の基準振動計算法の教科書.]

27. G. Herzberg Molecular Spectra and Molecular Structure I（1950），II（1945），III（1967）（D. van Nostrand）
[構造物理化学の分野の分子分光学に関する不朽の名著.]

28. ホフマン　固体表面の理論化学（1993）小林宏，海津洋行，榎敏明 訳（丸善）
[固体物理学と量子物理学を結びつけ，表面科学の諸問題における軌道の働きをやさしく解説した表面理論科学の入門書.]

事項索引

ア

ス

ト

ナ

ニ

ネ

ノ

ハ

ヒ

フ

人名索引

化学式索引

著者略歴

1945 年 9 月 19 日生
1968 年　東京大学理学部化学科卒
1968～1972 年　東京大学大学院在学
1972 年　東京大学助手
1975～1977 年　英国滞在（Ramsay フェロー）
1980 年　東京大学助教授
1989 年　東京大学教授
1994 年　東北大学教授　現在に至る
専攻　量子物理化学　理学博士（東京大学大学院）

量子物理化学

1989 年 2 月 23 日　初　版
1995 年 11 月 6 日　第 6 刷

[検印廃止]

著　者　大野公一（おおのこういち）

発行所　財団法人　東京大学出版会
代 表 者　西尾　勝
113 東京都文京区本郷 7-3-1 東大構内
電話 03(3811)8814・振替 00160-6-59964

印刷所　株式会社精興社
製本所　矢嶋製本株式会社

ISBN 4-13-062121-1 Printed in Japan